

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(повне найменування інституту, факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА

(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ **Б.Ю. Корнілович**
(підпис) (ініціали, прізвище)

«__» _____ 2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

**на тему: «Нанокompозитний сорбційний матеріал на основі
монтморилоніту та силікагелю»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ХМ-61м

Лещенко Катерина Ігорівна _____

Керівник:

чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор, Корнілович Б.Ю. _____

Рецензент:

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студентка _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повне факультету)

КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КЕРАМІКИ ТА СКЛА
(повна назва кафедри)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Спеціалізація – «Хімічні технології кераміки і скла»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Б.Ю. Корнілович
(підпис) (ініціали, прізвище)

«___» _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студентки
Лещенко Катерини Ігорівни

1. Тема дисертації **«Нанокомпозитний сорбційний матеріал на основі монтморилоніту та силікагелю»**, науковий керівник дисертації Корнілович Борис Юрійович, чл.-кор. НАН України, д.х.н., професор, затверджені наказом по університету від «23» квітня 2018 р. № 1208-с
2. Термін подання студентом дисертації 15.05.2018
3. Об'єкт дослідження природний глинистий мінерал – монтморилоніт та нанокомпозити на його основі
4. Предмет дослідження - Особливості структуроутворення при синтезі нанокомпозитів на основі силікагелю та монтморилоніту і вивчення їх сорбційних властивостей щодо вилучення барвників та важких металів з водних розчинів.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- дослідити реологічні властивості дисперсій монтморилоніту за наявності продуктів гідролізу тетраетоксисилану та силікату натрію.
- дослідити сорбційні властивості синтезованих матеріалів щодо вилучення катіонних токсикантів (метиленового блакитного та кобальту(II)) з водних розчинів
- дослідити вплив складу вихідних систем на структурно-сорбційні властивості синтезованих нанокompозитів

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу - 14 рисунків

7. Дата видачі завдання 1 Вересня 2017 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Проведення огляду наукової літератури	Вересень-жовтень 2017 р.	
2	Постановка мети та задач дослідження, підбір методів і методик для проведення експериментальної частини	Листопад 2017 р.	
3	Відпрацювання методик визначення іонів важких металів та барвників	Грудень 2017 р.	
4	Синтез нанокompозитних матеріалів на основі модифікованого монтморилоніту	Січень- Лютий 2018 р.	
5	Дослідження одержаних сорбційних матеріалів методами спектрофотометричного та РФ аналізів та проведення реологічних досліджень	Березень 2018 р.	
6	Обробка отриманих результатів дослідження	Квітень 2018 р.	
7	Оформлення магістерської дисертації, підготовка слайдів та доповіді	Травень 2018 р.	

Студентка

(підпис)

К.І.Лещенко
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Б.Ю. Корнілович
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка містить 56 сторінок, 5 таблиць, 14 рисунків, 41 посилань.

Останнім часом багато уваги приділяється дослідженням синтезу нанокompозитних сорбентів на основі модифікованих природних глинистих мінералів. Матеріали отримані методом золь-гель синтезу є основою новітніх нанотехнологій та дають можливість отримати економічно вигідні та селективні адсорбенти. Нанокompозити отримані таким методом мають частинки однорідної форми і розміру. На сьогодні активно вивчаються властивості таких модифікованих сорбентів, які можуть бути використані для очищення стічних вод від катіонних барвників, важких металів та радіонуклідів.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих нанокompозитів. Дослідження процесу структуроутворення у суспензії монтморилоніту за наявності продуктів гідролізу тетраетоксисилану та силікату натрію.

Об'єктами дослідження є системи на основі глинистої складової – На-форми монтморилоніту та модифікатору – тетраетоксисилану або силікату натрію.

Предметом дослідження є вивчення особливостей структуроутворення при синтезі нанокompозитів на основі силікагелю та монтморилоніту і їх сорбційних та реологічних властивостей.

Сорбційні властивості матеріалу були вивчені за допомогою сорбції іонів метиленового блакитного та кобальту (II). Рентгенофазовий аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07. Реологічні властивості дисперсій вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2».

КЛЮЧОВІ СЛОВА: НАНОКОМПОЗИТ, СИЛІКАГЕЛЬ, МОНТМОРИЛОНІТ, СОРБЕНТ, ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СИЛІКАТ НАТРІЮ, ТЕТРАЕТОКСИСИЛАН

ABSTRACT

Explanatory note contains 56 pages, 5 tables, 14 figures, 41 references.

Recently, a lot of attention has been paid to the study of the nanocomposite sorbents' synthesis based on modified natural clay minerals. The materials obtained by the method of sol-gel synthesis are the basis of the latest nanotechnology; it does provide an opportunity to obtain economically advantageous and selective adsorbents. Nanocomposites obtained by this method have particles of uniform shape and size. Currently, the properties of such modified sorbents that can be used to purify sewage from cationic dyes, heavy metals and radionuclides are actively studied.

The purpose of this work is to study the physical and chemical properties of obtained nanocomposites and investigation of the structure formation process in the dispersions of montmorillonite in the presence of tetraethoxysilane and sodium silicate hydrolysis products.

The objects of the study are systems based on the clay component - Na-form montmorillonite and the modifier - tetraethoxysilane or sodium silicate.

The subject of the study is the research on the feature of structure formation in the synthesis of nanocomposites based on silica gel and montmorillonite and their sorption and rheological properties.

Sorption properties of the material were studied by sorption of methylene blue and cobalt (II) ions. X-ray diffraction analysis of samples was performed using a diffractometer DRON-4-07. The rheological properties of the dispersions were studied using the Rheotest-2 rotary viscometer.

KEY WORDS: NANOCOMPOSITE, SILICAGEL, MONTMORILLONITE, SORBENT, SOL-GEL SYNTHESIS, SODIUM SILICATE, TETRAOXYSILANE.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ.....	9
1.1 Особливості структури шаруватих силікатів типу 2:1.....	9
1.2 Структуроутворення при золь-гель процесі.....	10
1.3 Загальна характеристика та структура нанокompозитів на основі глинистих мінералів.....	19
1.4 Адсорбційні властивості нанокompозитів і модифікованих силікагелей .	22
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	31
2.1 Матеріали та хімічні реагенти, що використовуються в роботі.....	31
2.2 Методи дослідження.....	32
2.2.1 Методи синтезу нанокompозитів.....	32
2.2.2 Спектрофотометричне визначення концентрації кобальту з Нітрозо-R-сіллю.....	32
2.2.3 Спектрофотометричне визначення концентрації метиленового блакитного.....	33
2.2.4 Метод дифракції рентгенівських променів.....	34
2.2.5 Визначення реологічних параметрів суспензії.....	35
2.2.6 Визначення сумарного об'єму пор статичним методом.....	35
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ.....	37

3.1 Реологічні властивості дисперсій монтморилоніту за наявності силікату натрію та продуктів гідролізу тетраетоксисилану.....	37
3.2 Текстура та структурносорбційні властивості нанокompозитів.....	40
РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ.....	45
4.1 Сорбція метиленового блакитного зразками нанокompозитів.....	45
4.2 Сорбція кобальту зразками нанокompозитів.....	49
ВИСНОВКИ.....	52
СПИСОК ПОСИЛАНЬ.....	53

ВСТУП

Останнім часом зростання рівнів забруднення водних ресурсів обумовлює розвиток наукових досліджень в області синтезу сорбційних матеріалів з покращеними селективністю та сорбційною ємністю до важких металів і радіонуклідів різного походження. Значну увагу приділяють так званим напівсинтетичним сорбційним матеріалам на основі природної сировини та спеціального модифікатору. Серед природної сировини перспективними для синтезу сорбентів є глинисті мінерали. Монтморилоніт – один з основних мінералів, який часто використовують для додаткового модифікування з метою отримання сорбційних матеріалів. Він має достатньо високі катіонообмінні властивості та площу питомої поверхні. Однак, його використання в технологіях водоочищення стримується проблематичністю розділення рідкої та твердої фаз, що пов'язано зі схильністю монтморилоніту утворювати стійкі дисперсні системи. Для вирішення такої проблеми використовують ряд методів: модифікування водорозчинними полімерами, поверхнево-активними речовинами, розчинами полігідроксокомплексів перехідних металів тощо [1,2,3].

Проте, з урахуванням економічності отримуваних матеріалів, актуальним є використання більш дешевих методів, серед яких виділяють і золь-гель методи, а саме обробку монтморилоніту розчинами силікатів лужних металів. Композити, отримані за таким методом, мають достатньо високі катіонообмінні властивості та досить легко відділяються від розчину завдяки тому, що структурні пакети мінералу зв'язані частинками силікагелю, або вбудовані в його матрицю, в залежності від співвідношення компонентів [4].

РОЗДІЛ 1. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

1.1. Особливості структури шаруватих силікатів типу 2:1

Монтморилоніт – шаруватий алюмосилікат типу 2:1 в якому алюміній кисневий октаедричний шар розміщений між двома кремній кисневими тетраедричними шарами (Рис 1.1.1, [5]).

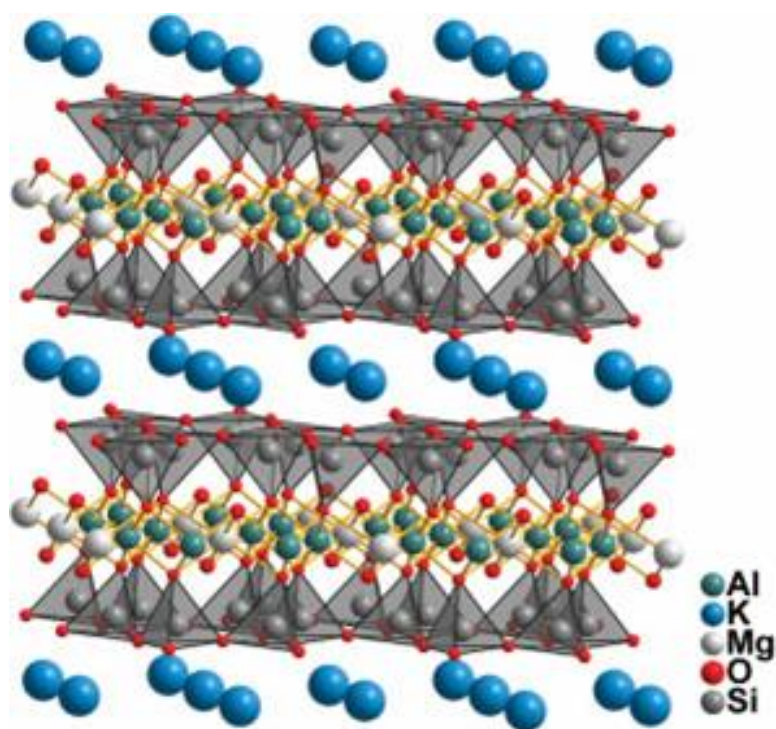


Рис. 1.1.1 Схематичне зображення структури монтморилоніту.

Ці шари утримуються між собою слабкими зв'язками кисень-кисень та кисень-обмінний катіон. Таким чином, молекули води і різні іони притягуються в міжшаровий простір, що призводить до розширення кристалу. Монтморилоніт характеризується вираженим набуханням і усадкою при сушці. Як правило, частинки монтморилоніту це тонкі плоскі диски товщиною від 10 до 30 нм і шириною ~ 500 нм.

Заміщення в середині структури чотирьохвалентного кремнію на трьохвалентний алюміній в тетраедричних сітках та трьохвалентного

алюмінію елементами нижчої валентності, зазвичай магнієм, в октаедричних сітках призводять до появи негативного заряду структурної комірки. Цей заряд компенсується позаструктурними обмінними катіонами які і забезпечують досить високі значення іонного обміну глинистих мінералів. Розрив хімічних зв'язків в тетраедричних і октаедричних сітках кристалів глинистих мінералів призводить до появи на їх бокових гранях гідроксильних груп, які при певних умовах можуть приймати участь в хімічних реакціях. Гідроксильні групи, що розташовані на бокових гранях тетраедричних сіток можна вважати за властивостями близькими до поверхневих гідроксильних груп кремнезему. При низьких значеннях рН кремнезем веде себе як аніонообмінник. В кислому середовищі рН 2-5 на поверхні кремнезему з'являється невелика кількість протонованих активних центрів. В лужному середовищі кремнезем характеризується максимальною ємністю катіонного обміну і може становити декілька мг-екв/1 г кремнезему. Ізоморфні заміщення підсилюють кислотні властивості бокових гідроксильних груп і полегшують відщеплення протону [6].

1.2. Структурутворення при золь-гель процесі

Перехід золів у гелі лежить в основі багатьох сучасних технологій, пов'язаних з виробництвом волокнистих матеріалів, стекол, покриттів, керамічних мембран, плівок, ізоляційних матеріалів, каталізаторів і адсорбентів, цеолітів, термо- і звукоізоляційні і пористих матеріалів, кераміки, композиційних і лакофарбових матеріалів, бурових розчинів і реагентів і т.д. Золь-гель процеси лежать в основі гідротермальної обробки сировини, що має в складі кремнезем і перспективні для розвитку технологій скляної промисловості.

Гелі кремнезему можна отримувати з водних розчинів кремнієвих кислот або на основі золів з попередньо вирощеними частинками, що мають досить щільну структуру твердої фази (низька концентрація силанольних груп). Золь-гель технологія дозволяє отримувати як монолітні матеріали

(наприклад, скла), так і високодисперсні порошки, що володіють пористою структурою. В якості вихідних матеріалів можуть бути використані різні сполуки кремнію.

Найбільшого поширення має метод отримання силікагелей нейтралізацією водних розчинів силікату натрію кислотою, який в найбільш загальному вигляді включає стадії отримання водних розчинів кремнієвих кислот, поліконденсації, утворення нової фази і зростання частинок, гелеутворення і сушку гелю. Отриманий при цьому гідрогель промивають, висушують, а потім розмелюють. Залежно від співвідношення реагентів, природи промивної рідини, умов дозрівання гелю, температури отримують силікагелі різної пористої структури.

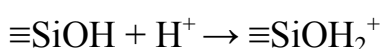
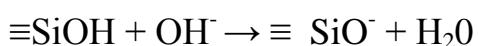
Згідно загальноприйнятим уявленням, скелет силікагеля утворений сферичними частинками, дотичними в місцях їх контактів. Пори представляють порожнечі між цими частками. Електронно-мікроскопічні дослідження, проведені на різних стадіях процесу формування структури ксерогелей, показали, що скелети гідрогелю та ксерогелю складаються з частинок форми кулі порівняно малого і однакового розміру, що не втрачають своєї індивідуальності при переході золю в гідро- і ксерогель. Первинні кулясті частки розміром 1-10 нм утворюються на ранніх стадіях поліконденсації кремнієвої кислоти до утворення гідрогелю. Розмір глобул визначає величину питомої поверхні силікагелю, а обсяг і радіус пор - щільність упаковки глобул. Впливати на розміри глобул і характер їх упаковки можна як в процесі отримання гелю, так і шляхом його гідротермальної обробки при старінні.

Процес старіння гелів пов'язаний з поступовою агрегацією первинних частинок, що приводить до утворення гелю і ущільнення його структури. На першому етапі старіння первинні частинки зберігають свій розмір. На другому - відбувається поступове зменшення дисперсності гелю за рахунок злиття первинних частинок в частки більшого розміру і, як наслідок, зменшення питомої поверхні ксерогелю, що супроводжується зростанням

обсягу і радіуса пор. Таким чином, виділяють дві стадії старіння гелів - фізичну і хімічну, що відрізняються міцністю зв'язку первинних частинок в формуються агрегатах.

Обробка гелів різними реагентами (наприклад, кислотами) використовується для управління їх пористою структурою. Механізм впливу кислоти складний, так як кінцеві властивості силікагелей визначаються процесами на стадії дозрівання гелю до його промивання і залежать від природи кислоти, величини рН і інших чинників.

Визначальним для агрегативної стійкості золів кремнезему в водних середовищах є стан поверхневих силанольних груп, які визначають заряд поверхні. При цьому, в залежності від рН середовища можливі два протилежних напрямки кислотно - основних взаємодій, відповідно наступним рівнянням:



У зв'язку з сильно кислотним характером поверхневих силанольних груп точка нульового заряду кремнезему лежить в кислій області (рН~2,2). Таким чином, в звичайних умовах, в водних середовищах в широкому діапазоні рН (слабокисле, нейтральне, лужне середовище) частинки кремнезему заряджені негативно. При цьому, чим вище буде рН середовища, тим більший буде ступінь дисоціації поверхневих силанольних груп і, відповідно - негативний заряд поверхні частинок кремнезему. І, навпаки, при переході в область рН нижче значень, що відповідають ізоелектричній точці спостерігається зміна знаку заряду поверхні від негативного до позитивного. Звичайно величину поверхневого заряду дисперсних частинок визначають методом безперервного потенціометричного титрування.

Гідрозолі кремнезему займають проміжне положення між типово гідрофобними і гідрофільними системами. Поблизу ізоелектричної області частинки аморфного кремнезему в водному середовищі максимально

Конденсація кремнієвих кислот може проходити і без участі каталізаторів. Ряд сполук використовують для прискорення конденсації, а саме речовини що мають кислотний або лужний характер, нейтральні солі тощо. Найчастіше це мінеральні кислоти, аміак, луги, фториди лужних металів. На Рис. 1.2.3 [7] показано середню швидкість конденсації кремнієвої кислоти в водних розчинах різних буферів. Згідно з залежностями мінімальна швидкість конденсації при рН 1,5 і максимальна при інших значеннях. Стабільні, системи (золі) отримують при більш лужних умовах. Мінімум при рН ~ 2 відповідає ізоелектричній точці силікагелю коли поверхневі силанольні групи протоновані і депротоновані при низьких і високих значеннях рН відповідно. В зв'язку з тим, що силаноли стають більш кислими з проходженням конденсації силоксанових сіток, до яких вони приєднуються, зміна в швидкості конденсації при рН 2 ймовірно відображає збільшення кислотності силанолів зі збільшенням ступеня конденсації.

При більш лужних умовах, де час гелеутворення зростає, реакції конденсації продовжуються але гелеутворення не відбувається. При таких значеннях рН утворюються частинки що досягли критичного розміру і стали стабільними проти гелеутворення в зв'язку з ефектом взаємного відштовхування.

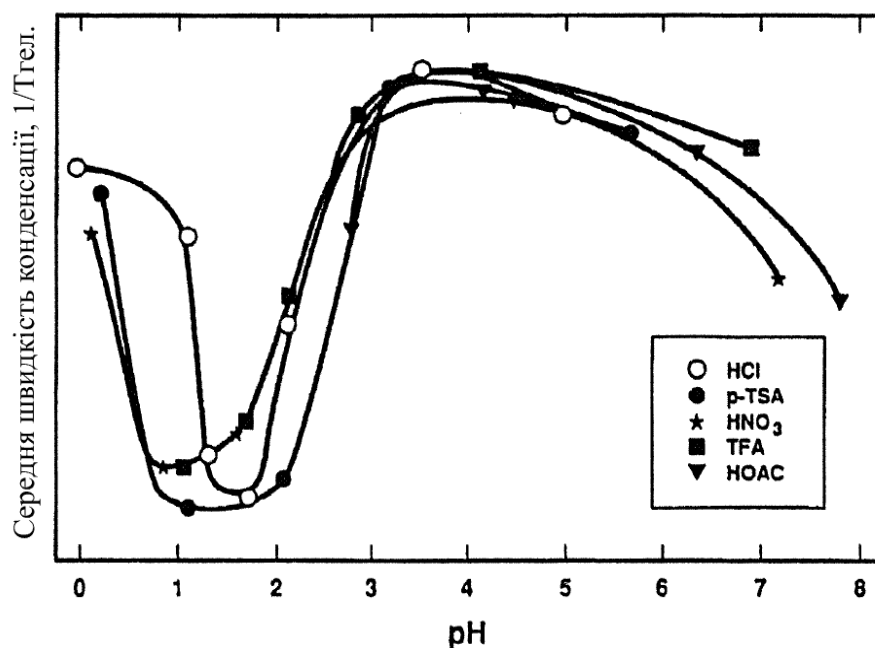


Рис. 1.2.3 Середня швидкість конденсації кремнієвої кислоти в водних розчинах різних буферів.

Зазначається також позитивний вплив фтороводневої кислоти на швидкість гелеутворення, що пов'язаний з високою електронегативністю фторид-аніону ніж гідроксил-аніону, що призводить до зниження електронної густини атома кремнію для вдалої нуклеофільної атаки [7].

Як уже обговорювалось в розділі про вплив факторів на гідроліз, вплив розчинника більше відноситься до сполук, що контролюють процес сушіння і досягнення швидкої сушки виробів без їх руйнування. В залежності від pH, протоновані і депротоновані силаноли приймають участь у реакціях конденсації. Протонні розчинники зв'язуються з нуклеофільними депротонованими силанолами водневими зв'язками, а апротонні розчинники з електрофільними протонованими силанолами. Протонні розчинники уповільнюють лужну конденсацію і сприяють кислотній конденсації. Апротонні розчинники мають зворотний ефект. Інший важливий фактор це здатність розчинника до участі в зворотних реакціях, що спричинюють деполімеризацію. Айлер [8] стверджує, що в умовах зі стриманою деполімеризацією, конденсація призводить до молекулярних сіток, в той час

при умовах високого ступеня деполімеризації утворюються щільні колоїдні частинки.

Температура також впливає на процес поліконденсації і її підвищення значно прискорює процес гелеутворення. Як зазначається [9] температура є другим важливим фактором після співвідношення w , вода-SiO₂. Для кремнію термодинамічно більш вигідний силоксановий зв'язок, ніж гідроксильні групи, особливо при нагріванні.

Існує небагато літературних даних по гелеутворенню з золів де розмір часток відомий, тому розрахувати енергію активації процесу гелеутворення виявляється складним завданням. Були спроби експериментально визначити це значення яке приблизно дорівнює 63 кДж/моль [8].

Після гелеутворення реакції поліконденсації в структурі не зупиняються повністю, а лише знижують швидкість. З часом, гелі набувають більшої міцності і структурної стійкості. При старінні (витримці) гелів спостерігається явище синерезису.

Синерезис (від грец. *synáiresis* – стиснення, зменшення), мимовільне зменшення обсягу гелів, що супроводжується відділенням рідини. Синерезис відбувається в результаті ущільнення просторової структурної сітки, утвореної частинками дисперсної фази. Структурована система при синерезисі переходить в термодинамічно більш стійкий стан. На Рис. 1.2.4 [7] показано перетворення різних структур при синерезисі.

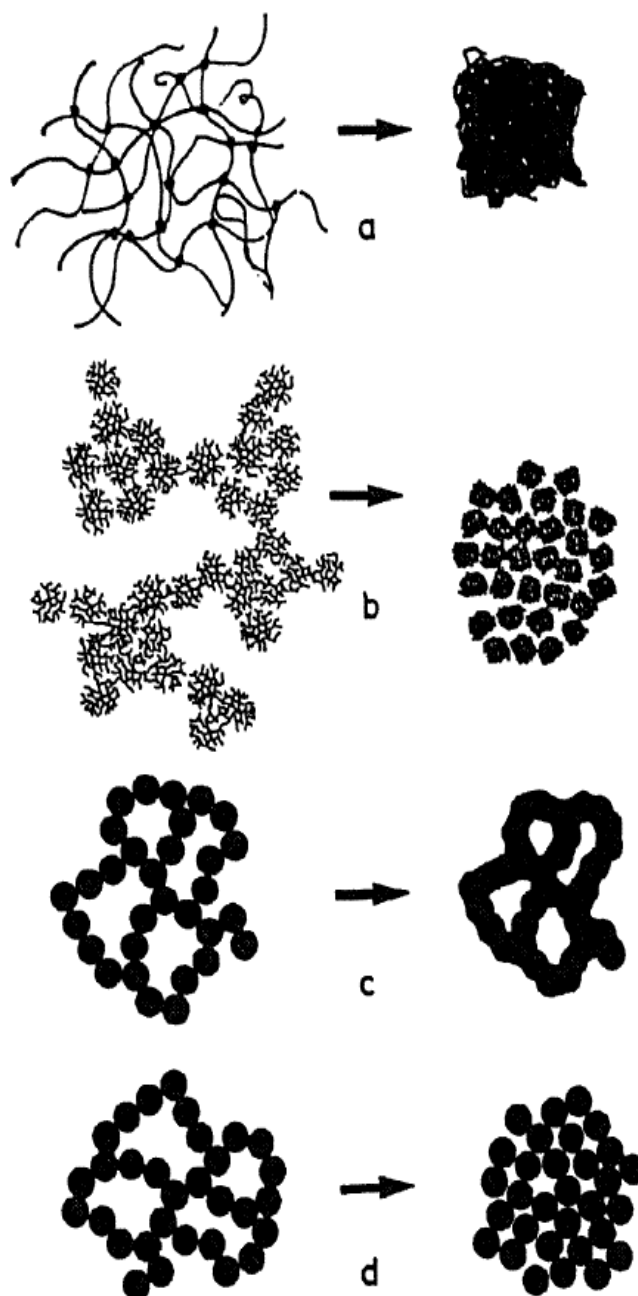


Рис. 1.2.4 Схематичне зображення синерезису в гелях отриманих при (а) кислотний каталіз, (б) лужний каталіз, (с) колоїдні золі при високій розчинності і (d) колоїдні золі при низькій розчинності.

Рушійні сили усадки при сушінні гелів включають напруження при проходженні хімічних реакцій, осмосу, розклинюючого ефекту і капілярних сил. Найбільш важливими є капілярні сили, що спричинені різницею в енергіях взаємодії фаз (рідина-тверде тіло, рідина-газ). Велика поверхня гелів ($300 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) спричинює капілярні тиски до 100 МПа. Ці рушійні сили

спричиняють напруження стиснення. Якщо пори не набагато більші за молекули розчинника то транспортування рідини описується законом Дарсі. Дифузія переважає тільки в окремих випадках, коли гель суспендований в мембранах для діалізу або коли рідина в порах складається з летких речовин. Загалом, з часом міцність і в'язкість гелів зростає.

По Айлеру [8], сили поверхневого натягу, що виникають під час сушки обумовлюють тип пористості. Порувата структура виникає коли частинки в гелі міцно з'єднані між собою і структура має можливість протистояти руйнуванню з боку сил стискання поверхневого натягу. Тому структура ксерогелів буде деформованою версією вихідної структури.

Більш розгалужені структури позбавлені взаємного впливу через сильні міжкластерні, стеричні ефекти. При видаленні розчинника індивідуальні кластери зазнають усадки і реорганізації з досягненням вищих координаційних чисел, характеризується глобулярною структурою, що підтверджується електронною мікроскопією. Для неагерованих монодисперсних систем, об'єм пор ксерогелів залежить від геометрії простору між частинками і розмір пор зростає зі зростанням розміру частинок. Для агрегованих структур об'єм пор та їх розмір залежить від агрегованості структури. Видалення розчинника при його критичній точці, що характеризується відсутністю капілярного тиску з відсутністю розділу фаз рідина-пара, отримують аерогелі в яких зберігаються вихідні структура і висока поверхня.

Для всіх типів гелів старіння призводить до екстракції розчинника, що може змінювати пористу структуру сухого продукту [7]. Старіння гелів в умовах де може проходити розчинення твердої фази сприяє реорганізації структури через реакції розчинення-осадження. Це проявляється в ефекті зміцнення гелів, що в свою чергу зменшує усадку на ранньому періоді сушки та дозволяє отримувати ксерогелі з більшим об'ємом пор.

Якісне дослідження пористої структури ксерогелів проводять за допомогою електронної мікроскопії, а кількісні за допомогою ртутної порометрії і адсорбції азоту, визначаючи сумарну поверхню, розподіл пор за розміром та об'єм пор.

1.3 Загальна характеристика та структура нанокompозитів на основі глинистих мінералів

Важливим класом матеріалів, які можна одержати за допомогою золь - гель методу, є мікро- та макроструктуровані гібридні наноматеріали, які містять в своїй основі органічні полімери і аморфні неорганічні наночастинки й поєднують, таким чином, властивості органічних і неорганічних вихідних компонентів.

Матеріали, в яких має місце повністю однорідний розподіл частинок в матриці полімеру, не вдається отримати простим змішуванням компонентів на стадії приготування вихідних зразків внаслідок розвитку в таких системах нерегульованих процесів агрегації.

Одним з найперспективніших напрямів в золь - гель синтезі, що інтенсивно розвивається в останній час, є проведення процесу в ультрамікрогетерогенних системах - міцелярних розчинах ПАР, рідкокристалічних структурах, макро- і мікроемульсіях. Здійснення процесу у в таких умовах дає можливість контролювати ключові параметри синтезу, що забезпечує досягнення необхідних розміру та морфології частинок, їх розподіл за розмірами тощо, які вкрай важливі для практичного використання цих систем. Перевагою такого підходу є простота апаратурного оформлення процесу без використання високих температур.

Відомо багато методів активації природних алюмосилікатів, серед яких кислотний метод є превалюючим. Метод кислотної активації має ряд істотних недоліків, серед яких втрата до 25% глинистої речовини в процесі активації і необхідність утилізації кислих відходів і промивних вод, що

пов'язано з великими додатковими витратами. Все це істотно знижує його привабливість. Пізніше ряд зазначених недоліків активації глин усунутий шляхом отримання глинисто-гідроксидних адсорбентів.

Незважаючи на це, ряд питань, пов'язаних з властивостями одержуваних адсорбентів на основі глин, залишилося відкритим. Тут же слід зазначити, що отримані глинисто-гідроксидні адсорбенти представлені сумішшю активировано глини і гідроксидів металів, що істотно змінює хічну природу поверхні, сорбційну і каталітичну активність одержуваних зразків.

Інакше кажучи, монтморилонітова глина в процесі кислотної активації внаслідок порушення кристалічної структури і часткового видалення з її складу, головним чином алюмінію, втрачає не тільки свою рухомість і природну здатність до набухання в полярних розчинниках, але і хімічну природу поверхні. Справа в тому, що обсяг міжпакетного простору кристалу монтморилоніту в залежності від ступеня його розсування здатний в рази збільшити ємність поглинання і питому поверхню. У зв'язку з цим розробка нових, енергозберігаючих методів активації монтморилонітових глин є однією з основних задач для отримання дешевих і високоактивних мінеральних адсорбентів з регульованою ємністю поглинання і питомою поверхнею.

Зростання структурних параметрів монтморилонітових глин, як вже було зазначено, обумовлений розклиненням пакетів кристалічної решітки глинистого мінералу частинками SiO_2 , механічна міцність яких перешкоджає її стиску в процесі сушіння, що підтверджують і результати рентгеноструктурних досліджень. Очевидно, в цьому випадку силікагель і глинистий матеріал утворюють загальну пористу структуру, котра суттєво відрізняється як від структури глинистого мінералу, так і силікагелю. Силікагель в даному випадку виконує роль розклинюючого агента, не проявляючи власних структурних особливостей.

Подальше зростання кількості силікатного компонента в складі глинистого зразка супроводжується зменшенням його структурних параметрів. Причин тут декілька: по-перше, в міжпакетному просторі кристалів монтморилоніту збільшується вміст частинок SiO_2 , що зменшує міжпакетний об'єм глинистого мінералу, по-друге, що утворюється силікагель спільно з частинками монтморилоніту формує досить щільну упаковку, в якій глинисті частинки заповнюють простір між ланцюгами силікагелю.

Поряд з цим слід зазначити, що метод осадження силікагелю впливає на пористість одержуваних зразків. Так, наприклад, при швидкому осадженні силікагеля формуються зразки з більш низькою питомою поверхнею і сорбційною ємністю, що пов'язано з формуванням більш однорідно-пористої структури і більш низьким вмістом мікропор, що підтверджують криві розподілу обсягу пір за діаметрами. З огляду на, що глинистосилікатні зразки втрачають здатність набухати при контакті з водою, це дозволяє використовувати їх для очищення водних і полярних середовищ, що створює ряд переваг при їх практичному використанні. Принагідно слід зазначити, що вказаний метод отримання глинистосилікатних зразків відкриває шлях для використання інших глинистих мінералів монтморилонітової групи, таких як сапоніт, гекторит, волконскоїт, нонтроніт, бейделіт. Не виключено, що серед них знайдеться місце і галлуазіту, який містить частинки палочкоподібної форми, розташування яких між глобулами силікагелю не порушуватиме його структуру.

На сьогодні існує широкий ряд наноконпозиитів отриманих золь-гель методом. В залежності від модифікацій, яких зазнав вихідний матеріал, отримані продукти мають покращені сорбційні властивості і використовуються для вилучення барвників та важких металів з водних розчинів.

Наприклад, модифікування шару глинистого матеріалу з використанням золь-гель методу за різних значень рН, показало, що каталітична активність більша в кислому та лужному середовищах, ніж в нейтральному.

Наноккомпозит отриманий з монтморилонітової глини та золи з рисового лушпиння використовується для видалення свинцю з водного розчину і являється економічно вигідним адсорбентом.

Аналіз наноккомпозиту на основі монтморилонітової глини K^+ -форми показав, що при збільшеному вмісті глини – збільшується середній сукупний розмір частинок, а поверхня контакту стає більш гідрофобною.

Синтезований адсорбент титану та глини показав високу ефективність та чутливість для видалення токсичних іонів $Cr(VI)$.

Також були проаналізовані властивості наноккомпозитів на основі: монтморилонітової глини Na^+ -форми, тетраетоксисилану та аміаку, в якості каталізатора; бентонітової глини та силікату натрію; та інші.

1.4 Адсорбційні властивості наноккомпозитів і модифікованих силікагелей

Багато дослідників якісно вплив різних параметрів на кінетичні закономірності гелеутворення [8, 35-41]. При отриманні гелів кремнієвої кислоти методом нейтралізації силікату натрію кислотами встановлено, що найбільш складно швидкість гелеутворення залежить від рН середовища. При відсутності в системі електролітів і модифікаторів гелеутворення протікає з мінімальною швидкістю в області рН 2.0-3.0, що відповідає ізоелектричному стану кремнезему. Максимальна швидкість процесу припадає на область рН від 5.0 до 7.0.

Значення рН, при яких золі виявляють мінімальну стійкість (найбільшу швидкість утворення гелю), залежать від багатьох факторів: природи кислоти осаджувача, наявності електролітів, концентрації кремнезему, температури і т.д. Досить широкий діапазон приводяться значень рН від 5.0 до 8.0 пояснюється різними умовами проведення експерименту.

Закономірності гелеутворення визначаються не тільки природою кислоти, але і областю рН, при якій відбувається утворення гелю. В сильноокислій області (рН ~ 2.0) прискорююча дія кислот відповідає ряду: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$. У слабокислом середовищі (рН 3.0-5.0) прискорення гелеутворення відповідає силі кислот (констант дисоціації): $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4$. Вплив кислот специфічний при кожному конкретному значенні рН.

Для області рН 5.5 – 6.0 характерна не тільки найменша стабільність золю, але цей діапазон рН визначає також різницю між гелями, що володіють різними властивостями.

Кислі гелі володіють пружно-крихкими властивостями, їх деформація підкоряється закону Гука. Гелі, сформовані при рН > 5.5-6.0, виявляють ознаки структур з тиксотропними властивостями. Для них характерна відсутність інваріантності величини відносної деформації при різних напруженнях, що вказує на розвиток незворотних деформацій.

Різний характер просторових структур, що утворюються в кислих і лужних розчинах кремнієвих кислот, виявляється, перш за все, при вивченні впливу температури. Більшість дослідників відзначають, що збільшення температури призводить до зростання швидкості гелеутворення як в сильноокислих, так і в слабокислих золях. В слаболужному середовищі в деяких випадках спостерігається уповільнення процесу.

Ефективні значення енергій активації гелеутворення ΔE визначають по залежності швидкості гелеутворення від температури. За рівнянням Арреніуса:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = -\frac{\Delta E}{RT^2}$$

де – k константа швидкості процесу.

Ефективні енергії активації гелеутворення в золях кремнієвої кислоти, отриманих при нейтралізації силікату натрію мінеральними кислотами, як

видно з даних табл.1.4.1, залежать не тільки від величини рН, але і від природи аніону кислоти.

Таб.1.4.1 Енергія активації ΔE_0 в золях кремнієвої кислоти, отриманих при нейтралізації силікату натрію кислотами.

рН	ΔE_0 , кДж/моль			
	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
3	76.4	85.3	111.7	128.1
3.5	72.7	79.4	101.2	113.4
4	68.9	73.9	90.7	103.4
4.5	64.7	69.3	80.2	89.5
5	61.3	63.8	69.3	76.9

Підвищення температури призводить до скорочення часу гелеутворення при всіх досліджених рН, тобто до прискорення процесу переходу золю в гель.

Для гелів, що сформувалися при рН <5.5, характерна неповна тиксотропна оборотність. В процесі старіння відбувається посилення їх пружно-крихких властивостей, на глибоких стадіях старіння - синерезис і розтріскування структури. Ці властивості - результат зміцнення коагуляційних контактів і їх переходу в конденсаційні, міжфазні контакти. За розрахунками Еккера, частка силоксанових зв'язків в гідрогелі кремнієвої кислоти незначна і значно зростає лише при сушінні гелю.

Дослідження, проведені методом спектра мутності, показали, що концентрація розсіюючих центрів становить приблизно 7% загальної концентрації кремнезему. Таким чином, концентрація агрегованих частинок при формуванні структури гелю відносно невелика. Перехід золю в гель і формування єдиної просторової структури відбувається шляхом утворення ланцюгових агрегатів з первинних частинок, розміри яких з часом збільшуються.

Просторові структури, що утворюються при рН > 5.5-5.6-6.0, є менш міцними і більш тиксотропними, ніж кислі гелі. У цих умовах гелі, отримані

з не термооброблених золів кремнієвої кислоти, здатні мимовільно диспергувати. Розпад гелів прискорюється при збільшенні температури, величини рН і зменшенні концентрації кремнезему[22].

Адсорбційне модифікування поверхні - один із способів регулювання агрегативної стійкості золів і адсорбційної здатності поверхні частинок кремнезему. Синтез модифікованих золів дозволяє істотно розширити область застосування колоїдного кремнезему.

Адсорбційне модифікування поверхні кремнезему засноване на таких основних процесах:

- адсорбція гідроксидів лужних металів, мінімальні кількості яких є стабілізаторами дисперсної системи;
- іонообмінна адсорбція катіонів;
- хемосорбція сполук металів на поверхні частинок, що супроводжується ізоморфним заміщенням поверхневих силанольних груп на іони металів;
- адсорбція (осадження) розчинних силікатів металів на поверхні частинок;
- осадження гідроксидів металів на частинках кремнезему (гетерокоагуляція)

Залежно від рН середовища (проведення процесу можливо як в кислому, так і в лужному середовищі), температури, наявності домішок та природи сполук металів, що вводяться в золь, кінетика адсорбційних процесів може складатися з декількох стадій, що протікають послідовно [22].

Відомо, що поверхня кремнеземів покрита гідрооксильними групами. Наявність цих груп на поверхні силікагелю, пористого скла і деяких непористих препаратів кремнезему в даний час підтверджено чисельними експериментальними даними. Адсорбційні і інші властивості кремнеземів залежать від кількості та концентрації на їх поверхні гідрооксильних груп. Зміна хімічної природи поверхні кремнеземів в результаті термічної дегідратації, регідратації або внаслідок заміщення гідроксилів на різні атоми або органічні радикали викликає різку зміну властивостей кремнезему.

Модифіковані кремнеземи були досліджені адсорбційними методами, методами інфрачервоної спектроскопії, ЕПР і ін. Про вплив хімічного стану поверхні мінеральних сорбентів на адсорбційні властивості судили по ізотермам сорбції парів води, метилового спирту, бензолу, гептану, азоту, аргону, кислот і підстав. Вибрані адсорбати дозволяють виявити відношення поверхні до різних видів адсорбційної взаємодії.

У 1956 р вперше було встановлено, що заміна гідроксильних груп атомами фтору знижує адсорбцію не тільки речовин, що адсорбуються, в основному, в результаті електростатичних взаємодій (вода, метанол), але і гептану, адсорбція якого є результатом тільки дисперсійних сил. Трохи пізніше автори показали, що вплив хімічного модифікування поверхні силікагелю фтором позначається також на ізотермах адсорбції азоту та аргону. Згодом така ж залежність знайдена для кремнеземів, модифікованих різними органічними радикалами.

Дослідження за допомогою ІЧ-спектроскопії адсорбції парів ацетонітрилу, хлороформу і аміаку на частково фторированій поверхні силікагелю показало, що адсорбція цих речовин не призводить до будь-яких змін в ряду, що відповідає гідроксильним групам, пов'язаним водневою зв'язком з фтором. Смуга вільних гідроксильних груп при адсорбції змінюється так само, як і на звичайних силікатних адсорбентах. Аналогічна картина спостерігалася і для фенілсилікагеля. При адсорбції зазначених адсорбатів змінюється ряд тільки вільних гідроксильних груп, зменшуючись по інтенсивності. Отже, тільки вільні гідроксильні групи беруть участь в адсорбції полярних речовин. Для цих адсорбатів внесок дисперсійної компоненти в адсорбцію не має істотного значення.

При одній і тій же мірі заміщення гідроксильних груп силікагеля фтором або органічними групами (етильними, пропільними і іншими насиченими радикалами) падіння величин адсорбції полярних речовин не однаково. Так, на фторованими силікагелі адсорбція метанолу приблизно в 30 разів менше, ніж на вихідному зразку, а на заміщеній метилом - в 1,4 рази. Така зміна

адсорбції пов'язано з тим, що поглинання полярних речовин на модифікованому кремнезему відбувається в основному на вільних і неекранованих гідроксильних групах. Роль дисперсійних сил в адсорбції цих речовин мала.

У разі фторованого силікагеля, як вдалося встановити методом ІЧ-спектроскопії, вільні гідроксильні групи на поверхні практично відсутні. Це пояснюється тим, що залишилося не заміщені на фтор гідроксильні групи обурені внаслідок утворення водневого зв'язку $O-H \cdots F$. Адсорбція води і метанолу на частково фторованій поверхні силікагеля значно менше, ніж на метилованій, де не заміщені метильними радикалами гідроксильні групи залишаються вільними і є центрами адсорбції, полярних речовин.

Хімічне модифікування поверхні силікагелей фтором або органічними радикалами призводить до різкого зменшення адсорбції не тільки полярних речовин, але і неполярних вуглеводнів. Тому такі модифіковані кремнеземи не представляють інтересу як адсорбенти, а можуть бути з успіхом застосовані як наповнювачі полімерних матеріалів, в газоадсорбційній хроматографії, загусники мастил і в разі наявності на їх поверхні функціональних груп - як ненабухаючі іонообмінники.

У зв'язку з цим важливо було отримати такий силікагель, на поверхні якого замість гідроксильних груп перебували б атоми, нездатні до утворення водневих зв'язків, що володіють високою поляризованістю і за розмірами не перевищують розмірів гідроксильної групи. Така заміна зробила б поверхню кремнезему гідрофобною, без істотного зниження адсорбційних властивостей по парам речовин, що адсорбуються по дисперсійному механізму. Цим вимогам відповідає синтезований Слінякової, Неймарком, Будкевичем гідрофобний воднево-кремнеземний адсорбент (ксерогель гідридполісилоксана), на поверхні якого замість гідроксильних груп знаходяться менші за розмірами атоми водню, пов'язані з атомами кремнію і не здатні до утворення водневих зв'язків.

Поверхня гідридполісилоксане має хороші відновні властивості. На цій поверхні дуже добре відновлюється, навіть з сильно кислих розчинів, паладій, платина, срібло, ртуть. Нікель, свинець і мідь можуть відновлюватися з розчинів їх солей при певному значенні рН розчину. Покриття поверхні адсорбенту різними металами у вигляді металевого моношару становить значний інтерес для отримання каталізаторів.

До недавнього часу вважали, що хімічна природа поверхні адсорбенту для фізичної вандерваальсової адсорбції не суттєва і величина адсорбції даної речовини на одиницю поверхні будь-якого адсорбенту є однією і тією ж. Тому при розрахунку питомої поверхні методом Брунауера, Еммета і Теллера користувались табличними даними величин молекулярних майданчиків без урахування розташування і природи адсорбційних центрів. Однак, як було встановлено на підставі аналізу великого експериментального матеріалу, хімічне модифікування поверхні впливає на всі види адсорбційної взаємодії, в тому числі і на дисперсійне [21].

Колоїдний кремнезем має високу стабільністю по відношенню до електролітів. Уявлення про агрегативну стійкість гідрозолей кремнезему сформувалися в значному ступені під впливом закономірностей електролітної коагуляції. У кислій області швидкість коагуляції золю в присутності електролітів надзвичайно низька. При високих значеннях рН критичні концентрації електроліту, необхідні для коагуляції золю кремнезему, істотно вище концентрацій, необхідних для коагуляції ліофобних золів.

Зменшення агрегативної стійкості золів при введенні електролітів пов'язане з процесом іонного обміну в поверхневому шарі. При рН <7-8 поверхня частинок кремнезему містить в основному кислі групи. Для адсорбції необхідна заміна водню в адсорбційному шарі. Цей процес веде до специфічної адсорбції обмінюються іонів, до якого більш здатні менш гідратовані катіони. Ряд спорідненості іонів лужних металів поблизу нейтральних значень рН виглядає наступним чином $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. У

цьому ж напрямку збільшується ефективність впливу катіонів лужних гідроксидів на реакційну здатність кремнезему, і, відповідно, на електроповерхневі властивості золів. Таким чином, більш сильну коагулюючу дію виробляють ті електроліти, катіони яких при даному значенні рН ефективніше адсорбуються на поверхні частинок SiO_2 . Добре адсорбовані іони викликають дестабілізацію дисперсної системи навіть при таких значеннях рН, при яких на частинках кремнезему ще немає подвійного електричного шару (рН < 5). При рН > 8,0 збільшується заряд поверхні частинок кремнезему в результаті адсорбції іонів гідроксилу. В цьому випадку катіони адсорбуються головним чином в дифузному шарі.

Щодо механізму сорбції іонів гідрофільним кремнеземом є різні точки зору. У роботах [25-27] сорбцію катіонів розглядають як обмін силанольних протонів на катіон. Сорбція катіонів не тільки на дисперсних кремнеземах, а й на інших оксидах (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і ін.), розглядається як вторинний процес, наступний за сорбцією потенціалвизначальних іонів H^+ і OH^- .

Серед основних закономірностей, виявлених при вивченні сорбції іонів дисперсним кремнеземом, можна виділити наступні: збільшення сорбції іонів зі збільшенням рН середовища і концентрації електролітів, відсутність адсорбційного насичення, ряди сорбційної спорідненості серед катіонів лужних, лужно-земельних та інших елементів; ефект зворотності адсорбції в рядах катіонів лужних і лужно-земельних елементів.

Для адсорбції іонів, що гідролізують (Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) запропонована «хімічна» модель механізму специфічної адсорбції неізоморфних катіонів на оксидах, заснована на уявленнях хімії координаційних сполук. У роботах Тіхомолової закріплення аква- і гідроксикомплексів на поверхні кварцу розглядається як результат утворення донорно-акцепторних зв'язків між катіоном - акцептором електронної пари і активним центром поверхні - донором електронної пари.

Адсорбція гідратованих іонів відбувається в щільній частині подвійного електричного шару і зростає з підвищенням рН золю. Механізм адсорбції

гідролізуються катіонів є більш складним в умовах, коли в розчині з'являються продукти гідролізу. Наприклад, в розчині солей заліза (III) при $pH \sim 4,0$ поряд з мономером присутні продукти гідролізу (багатоядерні комплекси, частинки гідроксиду заліза), які здатні викликати перезарядку поверхні частинок кремнезему. Залежно від умов гідрооксид заліза може осідати на частинках кремнезему як за механізмом адсорбційної взаємодії, так і гетерокоагуляції.

Розглядаючи механізм електролітної коагуляції золів кремнезему в лужному середовищі, більшість дослідників визнають вирішальну роль дегідратації поверхні в результаті заміни протона силанольних груп на катіон. Матієвіч отримав «критичну криву іонного обміну», відповідно до якої коагуляція повинна відбуватися при заміні деякої «критичної» частки силанольних груп на катіони. Для кожної солі лужного металу виходить своя «критична» крива, а коагуляція в області лінійної залежності $\lg c_{кр}$ від pH відбувається при практично постійній для всіх солей величиною адсорбції катіонів, що дорівнює $0,21 \pm 0,1$ мг-екв / (г SiO_2). При однаковому значенні pH більш ефективною коагулюючою дією володіють ті електроліти, які краще адсорбуються.

Між критичною концентрацією коагуляції золю електролітом і його електрофоретичної рухливості кореляції не спостерігається: зі зростанням pH порогові концентрації електроліту зменшуються, а електрофоретична рухливість дисперсної системи в цьому напрямку зростає.

Багато фахівців відзначають, що пояснити коагулюючу здатність електролітів в лужному середовищі, враховуючи лише іонообмінну адсорбційну здатність катіонів, не представляється можливим. Цілком ймовірно, що в лужній області адсорбція катіонів лужних і лужно-земельних металів впливає на процес деполімеризації кремнезему, що приводить до розщеплення силоксанових зв'язків, зміни концентрації іонізованих і неіонізованих силанольних груп в поверхневому шарі, зміни реакційної здатності системи [22].

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Матеріали та хімічні реагенти, що використано в роботі

В якості об'єкту досліджень був обраний монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), попередньо переведений у моноіонну Na-форму за наступною методикою. Природний мінерал без попереднього подрібнення диспергували у розчині хлориду натрію (1 моль/дм^3) при масовій частці мінералу в суспензії не більше 3 % та перемішували протягом декількох діб, залишали у спокої та обережно декантували верхній шар для запобігання потрапляння домішок кварцу та інших мінералів. Отриману суспензію (пасту) промивали дистильованою водою не менше 3 разів та відділяли від розчину центрифугуванням. Промиту Na-форму монтморилоніту висушували при 105°C , подрібнювали та просіювали до фракції 0,2 – 0,3 мм.

Таблиця 2.1 – Реагенти, що використано в роботі

№	Речовина	Формула
1	Хлорид кобальту (II) гексагідрат	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	Хлоридна кислота (1 М)	HCl
3	Сірчана кислота (0,5 М)	H_2SO_4
4	Силікат натрію	Na_2SiO_3
5	Ацетат натрію (30% р-н)	CH_3COONa
6	Нітрозо–R–сіль (0.1% р-н)	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_8\text{NS}_2\text{Na}_2$
7	Метиленовий блакитний	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
8	Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
9	Тетраетоксисилан (TEOC)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$

2.2 Методи дослідження

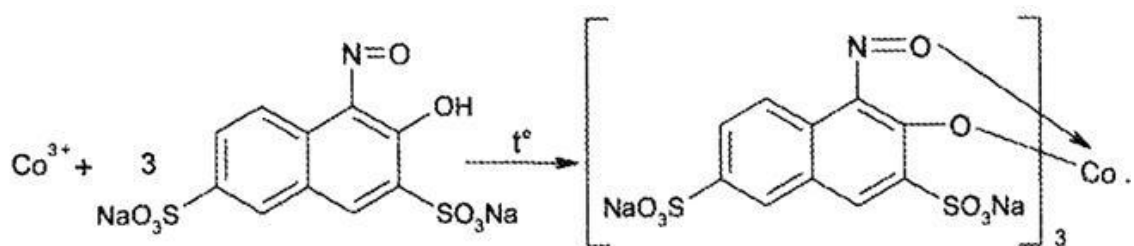
2.2.1 Методи синтезу нанокompозитів

Для синтезу композитів нами було використано монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) попередньо переведений у Na-форму, силікат натрію 27% SiO₂ (Sigma-Aldrich) та сірчану кислоту чда.

Концентрацію силікату натрію, необхідного для синтезу, брали в інтервалі 0,1 – 10 мас. %. (по SiO₂) до монтморилоніту. З допомогою ультразвукового методу можна отримати високодисперсні порошки практично будь-яких твердих матеріалів. Диспергування відбувається за участі всіх основних ефектів, які виникають в потужних ультразвукових полях, і здійснюється двома шляхами: під дією ударних хвиль та завдяки мікроструменям рідини, що з'являються при закриванні кавітаційних пухирців. Диспергування проходить успішно в умовах, коли напруження, яке виникає в матеріалі під час закривання пухирця, перевищує міцність матеріалу. Для приготування зразків до попередньо обробленої на ультразвуковому диспергаторі (УЗДН-2Т) 5 % суспензії Na-форми монтморилоніту додавали відповідний об'єм розчину рідкого скла з масовою концентрацією SiO₂ 27% та перемішували на магнітній мішалці протягом 1 години. До отриманої суспензії додавали аліквоту 0,5 М розчину сірчаної кислоти, яка необхідна для нейтралізації лугу, перемішували та залишали для утворення гелю. Отриманий гель витримували 12 годин при 60°C для завершення процесів структуроутворення, висушували при 60°C, розмелювали та просіювали готовий матеріал.

2.2.2 Спектрофотометричне визначення концентрації кобальту з Нітрозо-R-сіллю

Метод базується на утворенні в оцтовокислому розчині при нагріванні комплексної сполуки кобальту з нітрозо-R-сіллю, забарвленої в рожево-червоний колір; при цьому кобальт (II) окиснюється до кобальту (III):

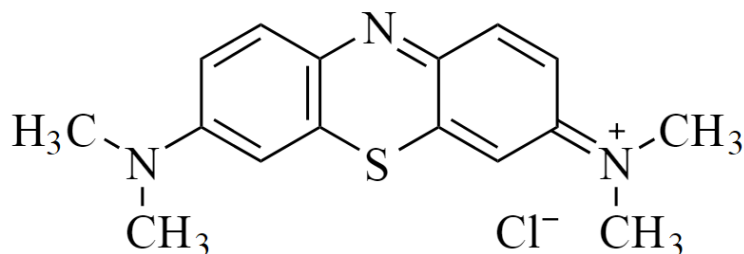


Для приготування розчинів, які були використані для проведення адсорбційних експериментів, використано вихідний розчин Co(II) з концентрацією 1 г/дм^3 . Для цього наважку хлориду кобальту гексагідрату ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) масою $4,0385 \text{ г}$ розчиняли в 1 дм^3 дистильованої води та додавали 5 см^3 концентрованої HCl для запобігання гідролізу іонів кобальту.

У мірну колбу (на 50 мл) вносили, аліквоту розчину, в якому міститься Co(II) , додавали 1 см^3 1 М HCl , 3 см^3 CH_3COONa (30% розчин) та 5 см^3 нітрузо–R–солі (0,1% розчин) та нагрівали на водяній бані протягом 30-40 хвилин. Охолоджували. Доводили до мітки дистильованою водою та перемішували. У кювету довжиною 2 см наливали отримані розчини та фотометрували при довжині хвилі 520 нм . Розчин порівняння готували аналогічно, з додаванням усіх реагентів окрім аліквоти.

2.2.3 Спектрофотометричне визначення концентрації метиленового блакитного

Сорбційні властивості синтезованих композитів визначали за допомогою сорбції катіонного барвника метиленового блакитного (МБ):



Для приготування розчинів, які були використані для проведення адсорбційних експериментів, використано вихідний розчин МБ з концентрацією 5 г/дм^3 . В конічні колби (на 100 мл) вносили наважку адсорбенту - $0,1 \text{ г}$ та 50 мл розчину МБ заданої концентрації. Колби

встановлювали на автоматичній мішалці та продовжували перемішування протягом 1 години. Після встановлення сорбційної рівноваги водну фазу відділяли від твердої центрифугуванням. Аналіз залишкової концентрації іонів МБ проводили за стандартною методикою на спектрофотометрі UNICO-UV 2100. У кювету довжиною 1 см наливали отримані розчини та фотометрували при довжині хвилі 665 нм. Розчин порівняння – дистильована вода.

2.2.4 Метод дифракції рентгенівських променів

Одним з найважливіших показників глинистих мінералів є зміна міжшарового простору, яку можна чітко визначити за зміною базального рефлексу d_{001} на дифрактограмах.

Аналіз зразків проводили за наступною методикою: суспензію зразка відбирали вкінці синтезу після промивання від надлишку електролітів. За необхідності розбавляли до масової концентрації 1 - 4%. В чашку Петрі поміщали 3-5 предметних стекол. На кожне скло по краплях, наливали досліджуваної суспензії таким чином, щоб рідина трималася на предметному склі за рахунок поверхневого натягу і утворювала при цьому випуклий меніск. Процедуру наливання проводили за допомогою шприца 2-5 см³ (без голки). Після заповнення всіх предметних стекол чашку Петрі із зразками залишали на повітрі до повного висихання. Отримані орієнтовані зразки перевіряли і при невеликій кількості осаду процедуру повторювали до досягнення потрібної товщини шару зразка на предметному склі. Не можна готувати орієнтований зразок шляхом диспергації вже висушеного порошку у розчиннику та нанесення його на предметне скло.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 у діапазоні 2–40° 2 θ (CuK α -випромінювання).

2.2.5 Визначення реологічних параметрів суспензій

Зразки для реологічних досліджень готували за наступною методикою. Концентрацію силікату натрію брали в інтервалі 0,1 – 10 мас. %. (по SiO₂) до монтморилоніту. Для приготування зразків до попередньо обробленої на ультразвуковому диспергаторі (УЗДН-2Т) 5 % суспензії Na-форми монтморилоніту додавали відповідний об'єм розчину рідкого скла з масовою концентрацією SiO₂ 27% та перемішували на магнітній мішалці протягом 1 години. Перемішували та залишали для утворення гелю. Отриманий гель витримували 12 годин при 60°C для завершення процесів структуроутворення, висушували при 60°C, розмелювали та просіювали готовий матеріал.

Реологічні властивості дисперсій вивчали за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest-2» при 25°C. Для описання реологічних кривих використовували модель Бінгама-Шведова, яку часто застосовують для опису дисперсій глинистих мінералів. Рівняння Бінгама-Шведова має вигляд $\tau = \tau_0 + \eta D$, де τ і τ_0 – напруження та граничне напруження зсуву відповідно; η - пластична в'язкість; D - швидкість зсуву (деформації); [10].

2.2.6 Визначення сумарного об'єму пор статичним методом

Силікагелі в більшості випадків відносяться до перехіднопористого класу адсорбентів. Перехідні пори в області високих відносних тисків під дією сил капілярної конденсації заповнюються адсорбатом. Сумарний об'єм пор може бути визначений екзикаторним методом по адсорбції парів бензолу при відносному тиску, близькому до одиниці. Для зниження тиску парів бензолу и запобігання можливості його конденсації на зовнішній поверхні адсорбенту, до бензолу додають невелику кількість н-бутилового спирту, для якого характерний малий тиск насиченої пари. Сумарний об'єм (в см³/г пор визначають по приросту маси адсорбенту після встановлення адсорбційної рівноваги:

$$V_{\Sigma} = \frac{\Delta g}{g \cdot \rho_{\text{б}}}$$

де Δg - приріст маси адсорбенту зв рвхунок поглинання бензолу, г; g - наважка адсорбенту, г; $\rho_{\text{б}}$ - густина бензолу при 20 °С, що дорівнює 0.876 г/мл. [12]

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ

3.1 Реологічні властивості дисперсій монтморилоніту за наявності силікату натрію та продуктів гідролізу тетраетоксисилану

Реологічні властивості дисперсій монтморилоніту змінюються в залежності від вмісту силікату натрію (Рис. 3.1.1а). Отримані результати показують, що при збільшенні вмісту силікату натрію в системі (до 0,1 % SiO_2) різко зменшується величина граничного напруження зсуву, яка повільно зростає при подальшому збільшенні концентрації силікату натрію. Така поведінка характерна для суспензій глинистих мінералів у розчинах електролітів з багатозарядними аніонами, у тому числі й органічних, полімерної будови.

Зменшення величини граничного напруження зсуву (Рис. 3.1.1б) пов'язане зі зміною типу взаємодії між анізотропними частинками глинистого мінералу. Так, для суспензії натрій форми монтморилоніту при рН 4-6 характерне утворення структур, в яких частинки взаємодіють між собою катіонообмінними центрами базальної поверхні та бічними гранями мінералу (по типу "ребро-грань"). При цьому величина граничного напруження пропорційна зусиллю, яке необхідно створити для руйнування коагуляційної структури.

При додаванні розчину силікату натрію значно збільшується рН системи, що обумовлює більшу реакційну здатність гідроксильних груп ($=\text{Al}-\text{OH}$ та $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) бічної поверхні частинок монтморилоніту. Полімерні силікат-аніони адсорбуються на бічних гранях частинок мінералу і, таким чином, перешкоджають утворенню структур типу "ребро-грань". Це, в свою чергу, знижує величину граничного напруження зсуву.

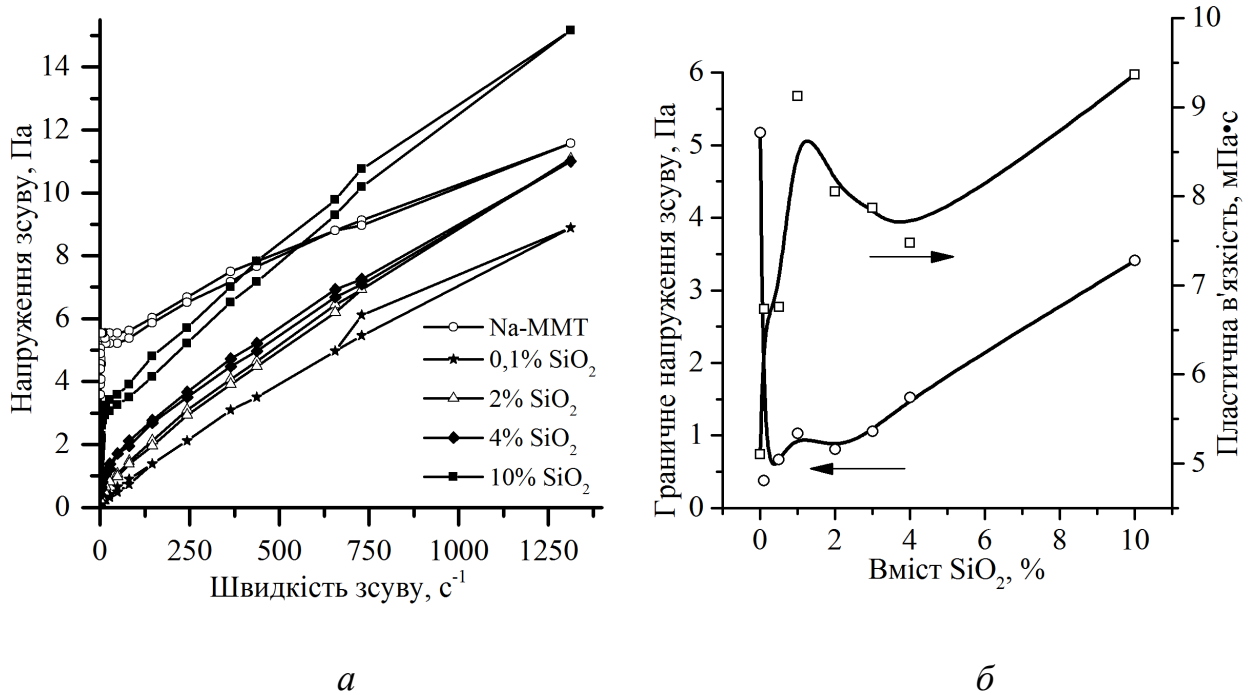


Рис. 3.1.1 – Криві течії 3% суспензій монтморилоніту з різним вмістом силікату натрію (а) та залежності граничного напруження зсуву і пластичної в'язкості від вмісту SiO₂ в системі (б)

Зміна пластичної в'язкості має інший характер (Рис. 3.1.1). Зростання відповідних величин в інтервалі 0,1 – 1% пов'язано зі збільшенням концентрації частинок дисперсної фази за рахунок самодиспергації крупних агрегатів монтморилоніту на менші за розміром, або на окремі елементарні структурні пакети у лужному середовищі. При вмісті силікату натрію більше 1% спостерігається зниження величини пластичної в'язкості, що обумовлено коагуляцією частинок монтморилоніту в результаті стисканням подвійного електричного шару та гетерокоагуляції полімерних силікат-аніонів з частинками монтморилоніту.

Реологічні дослідження показують, що процеси структуроутворення в середовищах зі значним вмістом етанолу менше виражені, ніж у водних середовищах. Так, криві течії систем (Рис. 3.1.2 а) мають менш виражену

тенденцію до формування петель гістерезису, що вказує на практично відсутність тіксотропних властивостей.

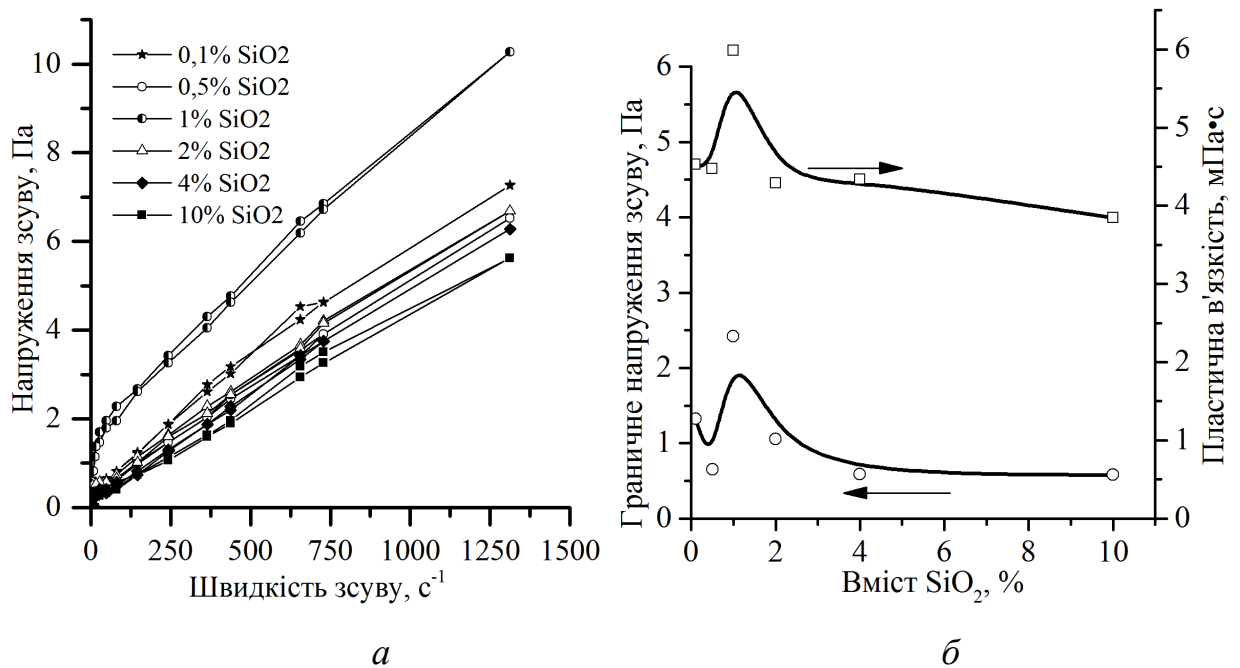


Рис.3.1.2 Криві течії суспензій монтморилоніту з різним вмістом ТЕОС (за SiO₂) (а) та залежність граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості від вмісту ТЕОС (б).

Крім того, спостерігається зниження величин граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості. Такі зміни можуть бути пов'язані з меншою полярністю етанолу, ніж у води що підтверджується відповідними величинами діелектричної проникності (24,6 - етанол та 81,0 - вода). В свою чергу, заміна частини води на етанол призводить до зниження інтенсивності взаємодії молекул дисперсійного середовища з частинками дисперсної фази. Як відомо [28,29], у розчинах етанолу та інших спиртів самодиспергація глинистих мінералів слабо виражена. Це призводить до зменшення об'ємної концентрації дисперсної фази і, як наслідок, зниження величин реологічних показників – граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості.

Максимуми на кривих граничного напруження зсуву та пластичної в'язкості при 1 % кремнезему (рис.3.1.2 б) можуть бути пов'язані з критичною концентрацією структуроутворення для кремнезему в даній системі з максимальною кількістю коагуляційних контактів між частинками

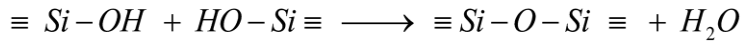
глинистого мінералу. Зниження реологічних показників при відхиленні від концентрації кремнезему 1 % в системі пов'язані з достатньо складними колоїдно-хімічними процесами. При концентрації кремнезему менше 1 % система малостійка за рахунок коагуляції частинок мінералу у слабкополярному дисперсійному середовищі (етанол-вода). При концентрації кремнезему більше 1% відбувається збільшення молекулярної маси глобул кремнезему на бічній поверхні мінералу та об'єднання таких частинок з поступовою коагуляцією.

Процеси структуроутворення у суспензії монтморилоніту за наявності продуктів гідролізу ТЕОС дещо відрізняється від аналогічних систем на основі силікату натрію [30]. При гідролізі ТЕОС, у кислому середовищі, переважають процеси поліконденсації з формуванням кремнієвих та полікремнієвих кислот низької молекулярної маси, які мають підвищену реакційну здатність. Літературні дані вказують на взаємодію полімерних молекул кремнієвої кислоти саме з гідроксильними групами бічної поверхні монтморилоніту ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) за рахунок реакцій поліконденсації. Таким чином, частинки глинистого мінералу дещо збільшуються у розмірах та об'єднуються між собою за рахунок взаємодії за схемою бічна поверхня – глобула силікагелю – бічна поверхня. Крім того, взаємна орієнтація частинок глинистого мінералу впливає на властивості синтезованого матеріалу. У випадку утворення структур з паралельним розміщенням структурних пакетів монтморилоніту сорбційна ємність значно знижується, оскільки зменшується доступна поверхня.

3.2 Текстура та структурносорбційні властивості нанокompозитів

Додавання еквівалентної кількості розчину сірчаної кислоти приводить до нейтралізації лугу, ініціації процесів структуроутворення та переходу системи до зв'язанодисперсного стану. При цьому, у реакції поліконденсації можуть вступати і гідроксильні групи ($=\text{Al}-\text{OH}$ та $\equiv\text{Si}-\text{OH}$) бічної поверхні

частинок монтморилоніту, оскільки вони, як відомо [17], мають підвищену реакційну здатність:



Утворення таких структур, ймовірно, відбувається за аналогічним механізмом, як і у випадку з використанням тетраетоксисилану в якості джерела кремнезему.

У залежності від складу вихідної системи значно змінюються властивості синтезованих матеріалів. Так, в залежності від вмісту силікату натрію, води та монтморилоніту величина сумарного об'єму пор (V_{Σ}) буде різною (Рис. 3.2.1).

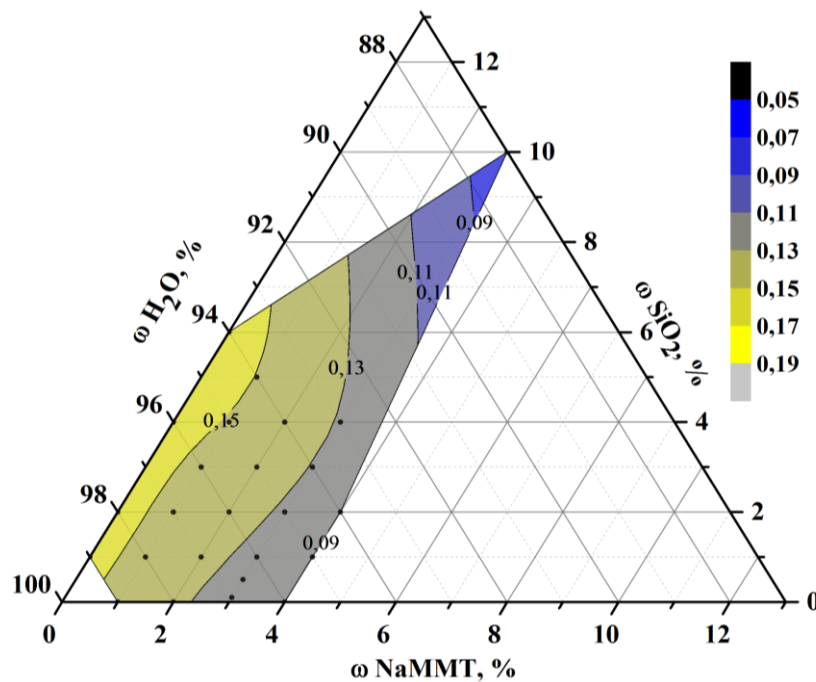


Рис. 3.2.1 Діаграма залежності сумарного об'єму пор зразків V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$ від складу системи монтморилоніт-вода-силікат натрію (по SiO_2)

Результати досліджень показують, що при зменшенні вмісту SiO_2 в системі закономірно збільшується сумарний об'єм пор, і при концентрації SiO_2 менше 1% спостерігається максимальна величина V_{Σ} в досліджуваному діапазоні, яка становить $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$. Такі зміни величини V_{Σ} можуть бути пов'язані з утворенням більш щільних структур при високій концентрації

SiO_2 в системі, або більш розгалужених при незначній концентрації SiO_2 . При цьому, збільшення вмісту монтморилоніту в системі дещо знижує величину сумарного об'єму пор, однак за літературними даними [4] приводить до збільшення вмісту мезо- та макропор, що позитивно впливає на сорбційні властивості матеріалів. Крім того, синтезовані матеріали практично не набухають у водних розчинах, що практично вирішує основну проблему, яка заважає широкому застосуванню глинистих мінералів у сорбційних технологіях.

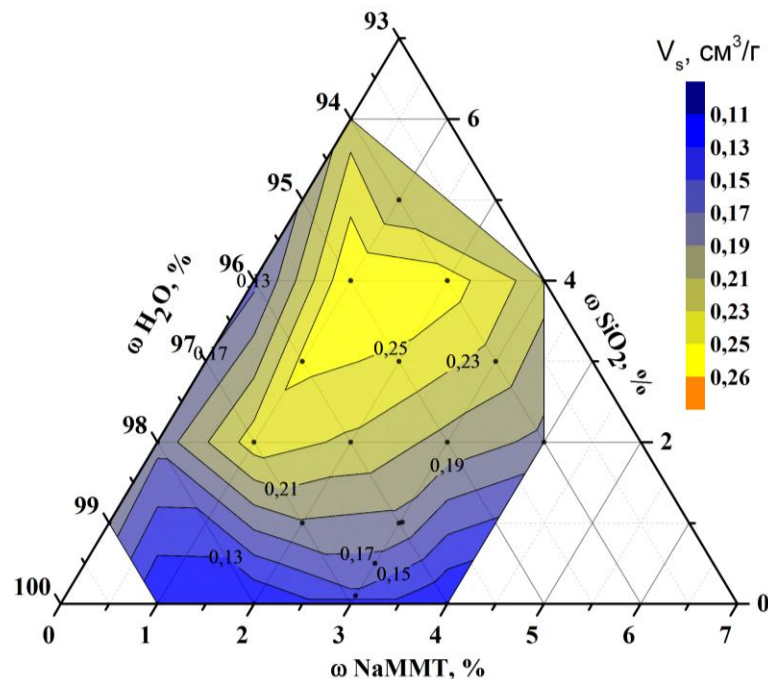


Рис.3.2.2 Діаграма залежності сумарного об'єму пор зразків V_s , см³/г від складу системи монтморилоніт-(40% вода-60% етанол)-TEOC (по SiO_2)

Діаграма залежності (рис.3.2.2) вказує на існування області підвищеної величини сумарного об'єму пор зразків нанокмполітів. Основний максимум величини V_s спостерігається в інтервалі 2-4% SiO_2 та 1-3% за монтморилонітом з поступовим зменшенням при більших або менших концентраціях TEOC або MMT. Така залежність може бути обумовлена особливостями структуроутворення при концентраціях продуктів гідролізу TEOC близьким до критичної концентрації структуроутворення, коли практично весь кремнезем приймає участь у формуванні структури пор типу

"картковий будинок". Для монтморилоніту, за таких концентрацій, характерний поступовий перехід з вільнодисперсних до зв'язанодисперсних систем. При цьому частинки, в залежності від умов синтезу нанокompозитів, можуть орієнтуватись по-різному – або поєднуватись базальними поверхнями (паралельно) з утворенням більш крупних частинок (тактоїдів) або бічними гранями з базальними поверхнями або в інших можливих комбінаціях. Максимальні величини сумарного об'єму пор для нанокompозитів на основі ТЕОС складають 0,25-0,29 см³/г.

Дифрактограми зразків композитів (рис. 3.2.3 та 3.2.4) вказують на значне зменшення інтенсивності базального рефлексу композитів при зменшеному вмісті монтморилоніту (1,26 нм).

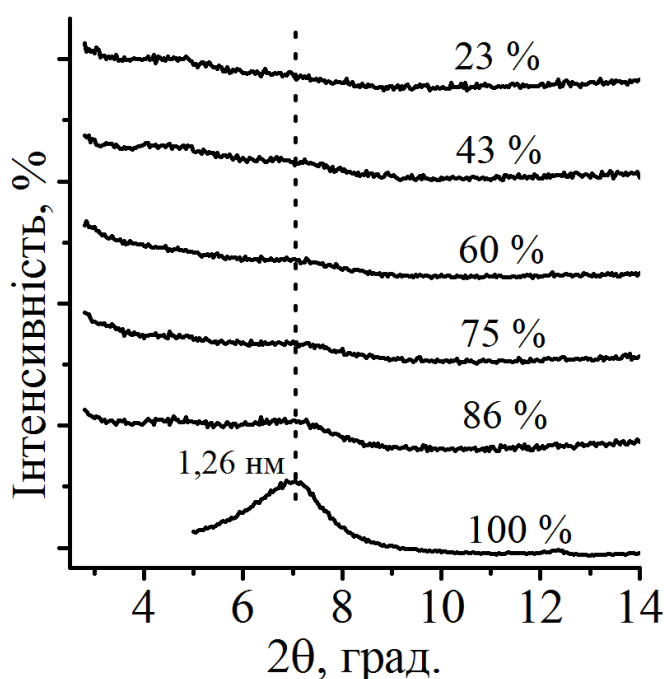


Рисунок 3.2.3. Дифрактограми зразків вихідного Na-монтморилоніту (100%) та силікату нітрію з різним вмістом монтморилоніту.

У більшості випадків, як показано деякими дослідженнями [31], спостерігається утворення низьковпорядкованих структур типу "картковий будинок" у яких частинки глинистого мінералу хаотично розміщені, що підтверджується даними електронної мікроскопії та рентгеноструктурним аналізом. Дифрактограми відповідних зразків нанокompозитів, на відміну від

вихідного мінералу, не мають чітко вираженого базального рефлексу монтморилоніту (d_{001} при 1,2 нм) і є практично рентгеноаморфними.

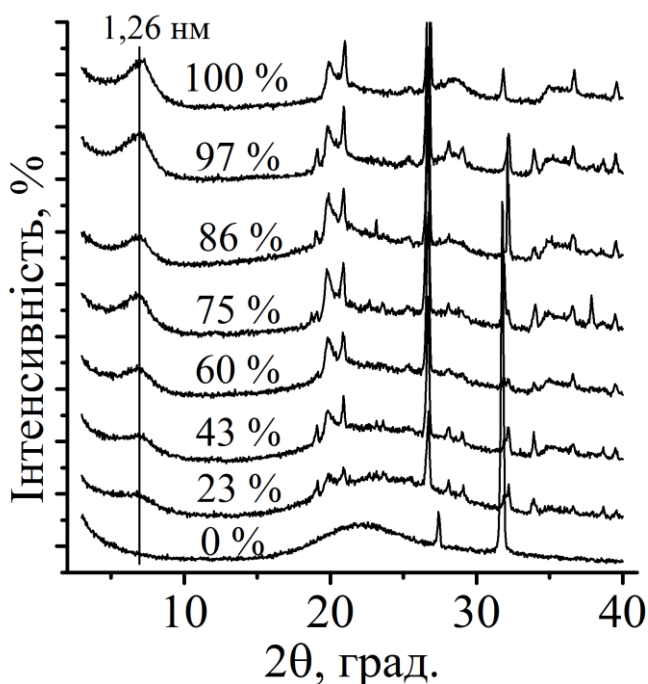


Рис. 3.2.4. Дифрактограми зразків (на основі ТЕОС) нанокомпозитів з різним вмістом монтморилоніту.

Дифрактограми зразків (рис. 3.2.4) нанокомпозитів на основі ТЕОС вказують на поступове зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту (1,26 нм) при збільшенні вмісту кремнезему. Для вихідного монтморилоніту базальний рефлекс найбільш чітко виражений, а для силікагелю (крива 0 % на рисунку 3.2.4) дифрактограма не має виражених рефлексів, окрім двох при 27 та 31 2θ . Ці рефлекси можуть належати залишкам сульфату натрію, який утворюється при синтезі зразків та досить важко видаляється з силікагелю. Зниження інтенсивності базального рефлексу монтморилоніту може свідчити про поступовий перехід системи до менш впорядкованого стану з хаотичним розміщенням частинок мінералу. Крім того, зменшення масової частки монтморилоніту в нанокомпозиті також може знижувати інтенсивність рефлексу оскільки зменшується частка однієї з кристалічних фаз.

РОЗДІЛ 4. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАГЕЛЮ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ

4.1 Сорбція метиленового блакитного зразками наноккомпозитів

Використання монтморилоніту, у якості наповнювача при синтезі силікагелю, дає можливість покращити сорбційні властивості та структуру синтезованих матеріалів. Так, ізотерми сорбції метиленового блакитного (Рис. 4.1.1) вказують на зростання сорбційної ємності при збільшенні вмісту монтморилоніту з 20 мг/г до 150 мг/г для зразків композитів (у перерахунку на систему SiO_2 —монтморилоніт).

Зміни сорбційних властивостей можуть бути пов'язані з перекриванням частинками (глобулами) силікагелю катіонообмінних центрів, які розташовані на базальній поверхні структурних пакетів монтморилоніту. При цьому, сорбційна ємність силікагелю відносно вилучення іонів МБ значно нижча (70-100 мг/г) [19], ніж для глинистих мінералів (200-300 мг/г) [32]. Тому збільшення вмісту монтморилоніту значно покращує сорбційні властивості синтезованих наноккомпозитів.

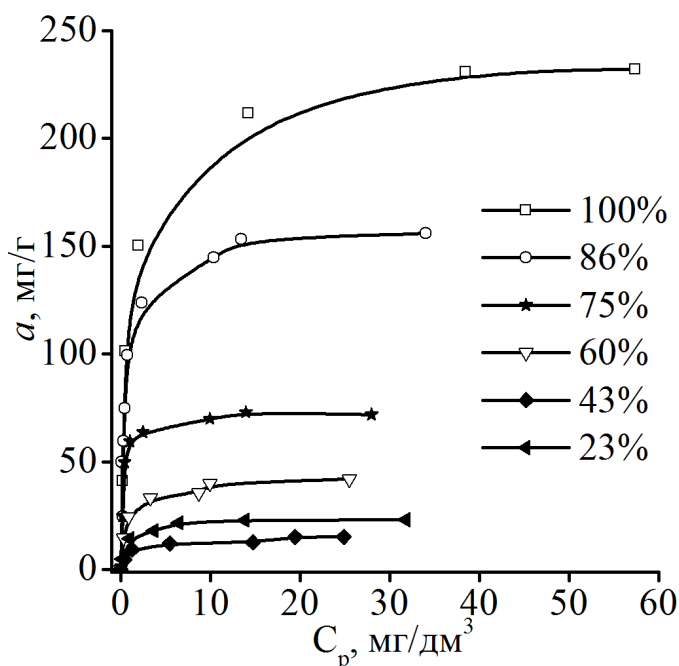


Рисунок 4.1.1 Ізотерми сорбції МБ зразками вихідного монтморилоніту (100%) та композиту (силікат натрію) з різним вмістом монтморилоніту

Дещо вища величина граничної адсорбції для зразка з 23% монтморилоніту, ніж у зразка з 42% монтморилоніту, може бути обумовлена впливом наявних розчинних солей (сульфат або хлорид натрію), які залишаються у композиті в якості побічних продуктів синтезу при реакції силікату натрію з сірчаною кислотою. Відомо [20], що підвищення іонної сили розчину покращує сорбційне вилучення катіонних або аніонних барвників.

Ізотерми сорбції МБ зразками нанокompозиту (рис. 4.1.2) вказують на збільшення величини сорбційної ємності при збільшенні масової частки монтморилоніту в матеріалі від 10 мг/г до 120 мг/г для нанокompозиту з масовою часткою монтморилоніту 0,5 SiO₂.

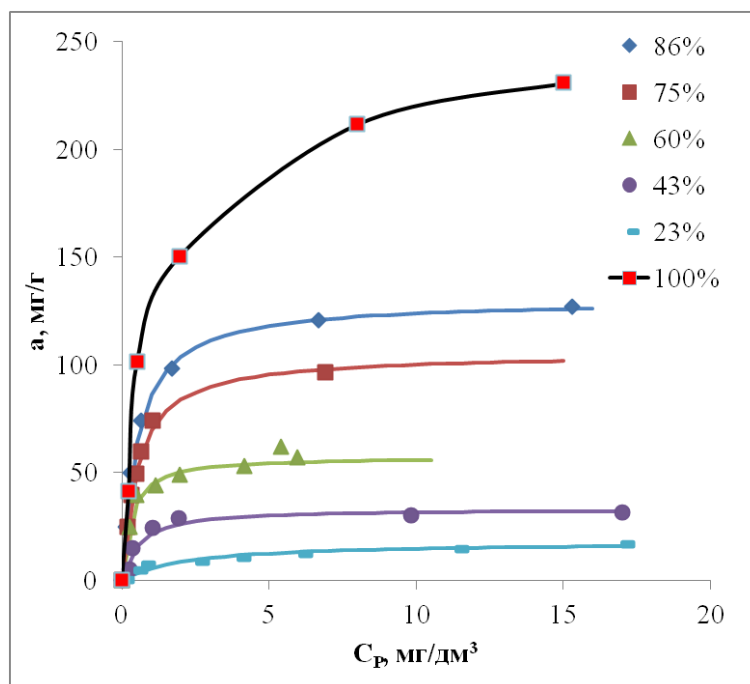


Рис. 4.1.2. Ізотерми сорбції метиленового блакитного (МБ) зразками нанокompозиту (ТЕОС) з різним вмістом монтморилоніту

Експериментальні дані достатньо добре описуються рівнянням Ленгмюра, така залежність обумовлена, перш за все, переважною сорбцією іонів МБ поверхнею глинистого мінералу – на катіонообмінних центрах, при цьому фази силікагелю надають незначний вклад у загальну величину сорбції МБ. Збільшення вмісту силікагелю призводить до поступового зменшення сорбційної ємності, що пов'язано з перекриванням глобулами силікагелю

катионообмінних центрів на базальній поверхні монтморилоніту.

Величини граничної адсорбції МБ в інтервалі 0–0,5% SiO₂ практично вдвічі перевищують величини для кобальту (430 мкмоль/г), що пов'язано, перш за все, з явищем димеризації МБ. Для молекул (іонів) метиленового блакитного, як у розчинах так і на поверхні, характерне утворення димерів вже при концентраціях 2 мг/дм³ [33], а підвищення іонної сили розчину збільшує вміст димерів [34].

Обраховані величини коефіцієнтів рівнянь Фрейндліха $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$ та

Ленгмюра $a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$ наведені в таблиці 4.1.1.

Модель Фрейндліха гірше описує ізотерми сорбції МБ вихідним На-монтморилонітом та композитами на його основі, що підтверджується нижчими величинами коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,725 - 0,912$). Однак, достатньо високі величини R^2 (0,914–0,989) при розрахунках за Ленгмюром вказують на можливість застосування даної моделі для опису процесів сорбції іонів МБ зразками композитів.

Табл. 4.1.1 Коефіцієнти рівнянь адсорбції МБ зразками нанокompозитів при рН 6,0 та розраховані величини питомої поверхні

Вміст монтморилоніту, %	За Фрейндліхом			За Ленгмюром			
	K _F	n	R ²	K _L	a _∞	R ²	S _{пит}
Метиленовий блакитний (ТЕОС)							
86	70,5	4	0,9285	2	130,3	0,9984	183,9
75	59,9	3,7	0,9273	2	105,4	0,9944	148,7
60	40,8	5	0,9694	3,4	57,6	0,9874	81,3
43	19,0	4,9	0,8173	1,9	33,3	0,9399	47
23	7,3	3,8	0,9835	0,5	17,9	0,9391	25,3

Розраховані коефіцієнти рівнянь сорбції вказують на те, що модель Ленгмюра краще описує експериментальні дані, про що свідчать більш високі

величини коефіцієнтів кореляції (R^2). Розраховані величини свідчать про поступове зниження питомої поверхні з 183 до 25 м²/г. Отже, необхідним є підбір оптимального співвідношення силікагель-монтморилоніт, що регулюється концентраціями силікату натрію або тетраетоксисилану в вихідних системах.

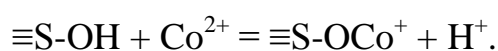
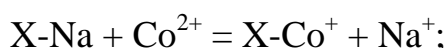
Таблиця 4.1.2 – Коефіцієнти рівнянь адсорбції МБ зразками композитів при рН 6,0 та розраховані величини питомої поверхні

Вміст монтморилоніту, %	За Фрейндліхом			За Ленгмюром			$S_{num.}$, м ² /г
	K_F дм ³ /мг	n	R^2	K_L дм ³ /мг	a_{∞} , мг/г	R^2	
100	110,5	4,96	0,898	2,17	231	0,985	326
86	85,4	4,93	0,854	2,14	152	0,914	215
75	50,5	7,57	0,725	3,24	73	0,978	104
60	23,9	5,17	0,911	1,15	47	0,989	67
43	7,7	4,61	0,912	0,32	20	0,966	28
23	13,0	5,02	0,832	0,57	33	0,965	47

Результати досліджень показують, що при збільшенні вмісту монтморилоніту спостерігається збільшення максимальних значень сорбції (a_{∞} , мг/г) та константи адсорбційної рівноваги (K_L дм³/мг) яка пропорційна енергії взаємодії катіонів МБ з адсорбційними центрами на поверхні матеріалу. Розраховані величини питомої поверхні достатньо близькі до відповідних величин, отриманих за низькотемпературною сорбцією азоту для подібних матеріалів (25-150 м²/г). Крім того, спостерігається кореляція між сумарним об'ємом пор та величиною питомої поверхні за МБ. При зменшенні вмісту SiO₂ в системі величина V_{Σ} та $S_{num.}$ збільшується.

4.2 Сорбція кобальту зразками нанокompозитів

У випадку сорбції іонів кобальту зразками нанокompозитів (рис. 4.2.1) зниження граничної адсорбції при збільшенні вмісту кремнезему пов'язане з частковим перекриттям поверхні глинистого мінералу глобулами силікагелю як на базальній поверхні, так і на бічних гранях, на яких розташовані гідроксильні групи $=\text{Al}-\text{OH}$ та $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. Крім того, сорбція іонів кобальту відбувається за рахунок утворення монодентатних поверхневих комплексів з іонообмінними центрами (X) або гідроксильними групами поверхні ($\equiv\text{S}-\text{OH}$):



Оскільки утворені поверхневі комплекси позитивно заряджені, то подальша адсорбція іонів кобальту ускладнена за рахунок зміни заряду поверхні матеріалу і, відповідно, електростатичного відштовхування.

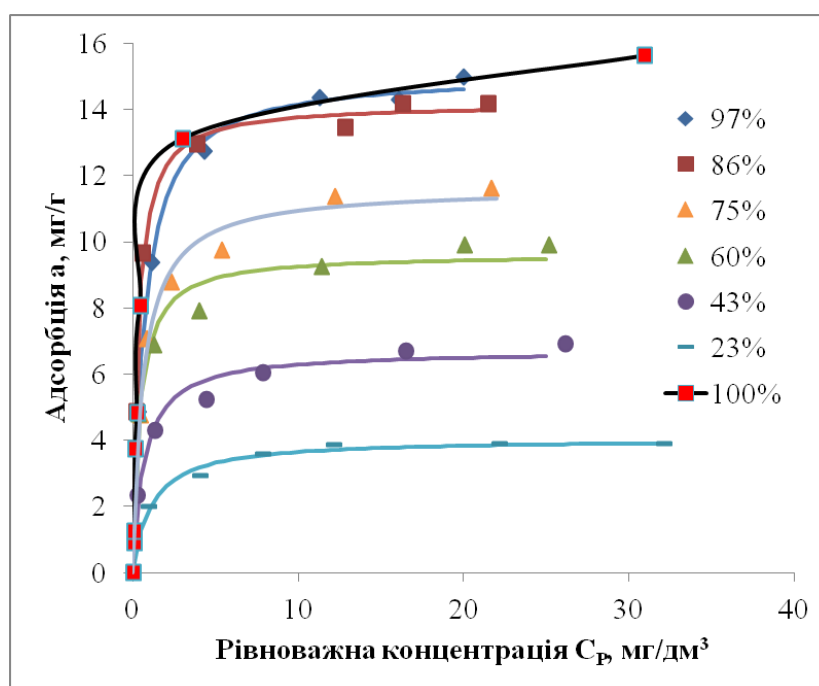


Рис. 4.2.1. Ізотерми сорбції кобальту зразками нанокompозиту (TEOS) з різним вмістом монтморилоніту

Табл.4.2.1 Коефіцієнти рівнянь адсорбції кобальту зразками наноккомпозитів

Вміст ММТ, %	За Фрейндліхом			За Ленгмюром		
	K_F	n	R^2	K_L	a_∞	R^2
86	9,1	6,3	0,9510	3,3	14,2	0,9977
75	6,9	5,4	0,9729	1,6	11,6	0,9906
60	6,3	6,6	0,9926	2,5	9,6	0,9801
43	3,8	5	0,9827	1,5	6,7	0,9800
23	2,3	5,9	0,9723	0,9	4	0,9922

Математична обробка даних по сорбції кобальту зразками наноккомпозитів з різним вмістом монтморилоніту (табл. 4.2.1) вказує на те, що модель Ленгмюра краще описує експериментальні дані, що підтверджується більшими величинами коефіцієнтів кореляції R^2 . Модель Ленгмюра базується на явищі мономолекулярної сорбції і у випадку вилучення кобальту свідчить про взаємодію окремих катіонообмінних центрів поверхні монтморилоніту з іонами кобальту. Модель Фрейндліха краще описує дані в області низьких концентрацій, а достатньо високі величини коефіцієнтів кореляції може вказувати на наявність адсорбційних центрів різної природи, а саме катіоннообмінних центрів разом з гідроксильними групами бічної поверхні мінералу та гідроксильних груп на поверхні силікагелю на поверхні наноккомпозитів.

Перерахунок величин граничної адсорбції у молярність дає змогу оцінити особливості сорбційної взаємодії між досліджуваними адсорбатом та поверхнею наноккомпозиту. Встановлено, що величини граничної адсорбції для кобальту та МБ різко зменшується в інтервалі концентрації 0-3% за кремнеземом (рис. 4.2.2.). Подальше збільшення вмісту SiO_2 мало впливає на величину граничної адсорбції.

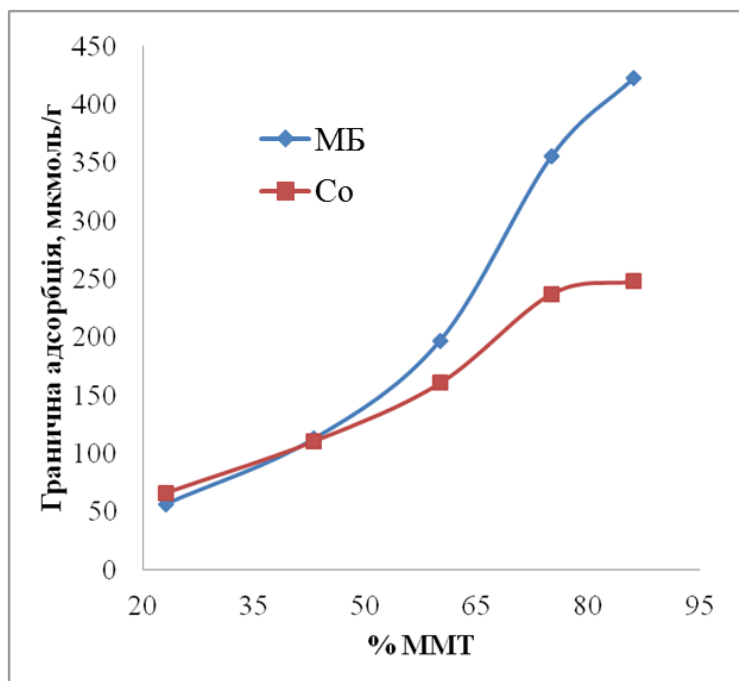


Рис.4.2.2. Залежність граничної адсорбції від вмісту силікагелю у зразках нанокompозитів

Така залежність може вказувати на формування основної структури нанокompозиту при концентраціях кремнезему до 3%. Подальше збільшення вмісту силікагелю призводить до осадження останнього на вільних ділянках композиту, що негативно впливає на величину граничної адсорбції.

Показано, що синтезовані нанокompозити мають достатньо високі катіонообмінні властивості. Аналіз ізотерм сорбції вказує на не значне зниження сорбційної ємності нанокompозитів у порівнянні з вихідним монтморилоном. Разом з тим необхідним завданням є пошук оптимальних співвідношень компонентів, що забезпечить максимальні сорбційні властивості матеріалу при незначній витраті реагентів та необхідному показнику водостійкості.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що залежності реологічних параметрів дисперсії монтморилоніту від концентрації силікату натрію або продуктів гідролізу тетраетоксисилану мають екстремальний характер з максимальними або мінімальними величинами, які пов'язані з колоїдно-хімічними властивостями отриманих систем та хімією поверхні монтморилоніту.

Показано, що композити на основі силікагелю та монтморилоніту мають підвищену стійкість та не набухають у водних розчинах, при цьому зберігається сорбційна ємність мінералу.

Доведено, що використання силікату натрію та тетраетоксисилану у якості джерела кремнезему дозволяє отримувати достатньо ефективні сорбційні матеріали для вилучення катіонних токсикантів із забруднених вод.

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Корнілович, Б. Ю. Фізична хімія кремнезему та нанодисперсних силікатів [Текст] : навч. посібник / Б. Ю. Корнілович, О. Р. Андрієвська, М. М. Племянніков, Л. М. Спасьонова. – К. : Освіта України, 2013. – 178 с.
2. Пилипенко І. В. Гранульований композит для видалення іонів кобальту та метиленового голубого //Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 2. – №. 11 (68).
3. Пилипенко І. В., Ковальчук І. А., Корнілович Б. Ю. Синтез і сорбційні властивості монтморилоніту, інтеркальованого полігідроксокомплексами алюмінію і титану //Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – №. 6, № 3. – С. 336-342.
4. Комаров, В. С. Научные основы синтеза адсорбентов / В. С. Комаров. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 181 с.
5. Handbook of Clay Science Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly Developments in Clay Science, Vol. 1. 2006 Elsevier Ltd. Ch. 5. pp. - 150.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. Думка, 1975. – 352 с.
7. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol–Gel Science; Academic Press: New York, 1990.
8. Айлер Р. Химия кремнезёма: Пер. с англ.. – М.: Мир, 1982. Ч. 2. – 712 с.
9. Jesus C. Echeverria, J. Estella, V. Barberia. Synthesis and characterization of ultramicroporous silica xerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 356. – 2010. – P. 378–382
10. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. — М.: Колос, 2003. — 312 с.
11. Hegyesi N., Vad R. T., Pukánszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of

structure, pH and layer charge //Applied Clay Science. – 2017. – Т. 146. – С. 50-55

12. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. — М., Химия, 1984. — 592 с.

13. Marco P., Labanda J., Llorens J. The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions //Powder Technology. – 2004. – Т. 148. – №. 1. – С. 43-47.

14. Penner D., Lagaly G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions //Applied Clay Science. – 2001. – Т. 19. – №. 1. – С. 131-142.

15. Abend S., Lagaly G. Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions //Applied Clay Science. – 2000. – Т. 16. – №. 3. – С. 201-227.

16. Tombácz E., Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes //Applied Clay Science. – 2004. – Т. 27. – №. 1. – С. 75-94.

17. Bourlinos A. B., Jiang D. D., Giannelis E. P. Clay– organosiloxane hybrids: a route to cross-linked clay particles and clay monoliths //Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 12. – С. 2404-2410.

18. Qian Z. et al. Preparation and characterization of montmorillonite–silica nanocomposites: A sol–gel approach to modifying clay surfaces //Physica B: Condensed Matter. – 2008. – Т. 403. – №. 18. – С. 3231-3238.

19. Kushwaha A. K., Gupta N., Chattopadhyaya M. C. Enhanced adsorption of methylene blue on modified silica gel: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies //Desalination and Water Treatment. – 2014. – Т. 52. – №. 22-24. – С. 4527-4537.

20. Hu Y. et al. Dye adsorption by resins: effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions //Chemical Engineering Journal. – 2013. – Т. 228. – С. 392-397

21. Неймарк И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение/ И.Е.Неймарк, Р.Ю,Шейнфайн. – Киев: Наук.думка,1973.-200с.

22. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема/ Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов.- М.:Академкнига,2004.-208с.
23. Deppase J., Wattillon A. The stability of amorphous colloidal silica// J.Colloid Sci.1970/V.33.P. 430-438
24. Шабанова Н.А., Тулаева Ю.В. закономерности изменения мутности при дестабилизации гидрозолей кремнезема// Периодич. сб.науч.тр. «Вибротехнология-98». Одесса, 1998. Вып.8.Ч.2.С.111-113
25. Allen L.H., Matijevic E. Stability of colloidal silica. II. Ion exchange // J.Colloid Sci.1970/V.33.P. 420-429
26. Allen L.H., Matijevic E. Stability of colloidal silica. III. Effect of hydrolyzed cations // J.Colloid Sci.1971/V.35, N 1. P. 66-76
27. Allen L.H., Matijevic Exchange of Na^+ for the silanolic protons of silica// J.Inorg. Nucl. Chem. 1971. V.33.P. 1293-1299.
28. Kimura Y., Haraguchi K. Clay–Alcohol–Water Dispersions: Anomalous Viscosity Changes Due to Network Formation of Clay Nanosheets Induced by Alcohol Clustering //Langmuir. – 2017. – Т. 33. – №. 19. – С. 4758-4768.
29. Chen T., Zhao Y., Song S. Comparison of colloidal stability of montmorillonite dispersion in aqueous NaCl solution with in alcohol-water mixture //Powder Technology. – 2017. – Т. 322. – С. 378-385.
30. Дорошенко, Наукові вісті КПП. – 2018, с.00-00.
31. Bi W. et al. In situ synthesis of silica gel nanowire/ Na^+ –montmorillonite nanocomposites by the sol–gel route //Nanotechnology. – 2007. – Т. 18. – №. 11. – С. 115620.
32. Rafatullah M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review //Journal of hazardous materials. – 2010. – Т. 177. – №. 1. – С. 70-80.
33. Florence N., Naorem H. Dimerization of methylene blue in aqueous and mixed aqueous organic solvent: A spectroscopic study //Journal of Molecular Liquids. – 2014. – Т. 198. – С. 255-258.

34. Mukherjee K. et al. Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 39. – С. 30654-30659.
35. Савочкина Т.В. Структурообразование в гидрозолях кремнезема : кан.хим.наук. М., 1981. 145с.
36. Hurd Ch.B., Miller P.S. Studies of silic acid gels. II. The time of set as a function of the tempreature// J.Phys. Chem. 1932.V.36, P.2194-2204
37. Hurd Ch.B., Barclay R.W. Studies of silic acid gels. // J.Phys. Chem. 1940.V.44, P.847-851
38. Hurd Ch.B., Poton H.W. Studies of silic acid gels. IX. The effect of change of pH upon the time of set of some acid gels // J.Phys. Chem. 1940.V.44, P.57-61
39. Hurd Ch.B., Marotla A.J. Studies of silic acid gels. XI. The time of set of acidic and basic mixtures comtainig phosphoric acid// J.Phys. Chem. Soc. 1940.V.6, P.2767-2770
40. Hurd Ch.B., Lawrence C.R., Miller P.S. Studies of silic acid gels. III. The effect of the addition of some solutes on the time of set // J.Phys. Chem. 1936.V.38, P.663-667
41. Hurd Ch.B. Studies of silic acid gels. VI. Infuence of temperature and acid upon the time of set / J.Phys. Chem. 1936.V.40, P.21-26